

SÉRIE A, n° 727

N° D'ORDRE :
1491

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. P.-J. TARBOURIECH

Professeur agrégé à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSPOSITIONS
PINACOLIQUES DANS LA SÉRIE DU CYCLOHEXANE.

2^{me} THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *17 janvier* **1913**, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER *Président*

Jean PERRIN } *Examinateurs.*
BLAISE }

MONTPELLIER
IMPRIMERIE GÉNÉRALE DU MIDI

1912

SÉRIE A, n° 727

N° D'ORDRE :
1491

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

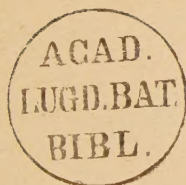
M. P.-J. TARBOURIECH

Professeur agrégé à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSPOSITIONS
PINACOLIQUES DANS LA SÉRIE DU CYCLOHEXANE.

2^{me} THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *7 janvier* 1912, devant la Commission d'Examen.



MM. HALLER *Président*

Jean PERRIN } *Examineurs.*
BLAISE }

MONTPELLIER
IMPRIMERIE GÉNÉRALE DU MIDI

1912

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... P. APPELL, *Professeur* Mécanique analyt. et Mécanique céleste.

Doyen honoraire..... G. DARBOUX, — Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires { Ch. WOLF.
J. RIBAN.

LIPPMANN.....	Physique.
BOUTY.....	Physique.
BOUSSINESQ.....	Physique math. et calcul des probabilités.
PICARD.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
Y. DELAGE.....	Zoologie, anatomie, physiologie compar.
Gaston BONNIER.....	Botanique.
DASTRE.....	Physiologie.
KÖNIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
VÉLAIN.....	Géographie physique.
GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER.....	Chimie organique
JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET.....	Physique. —
WALLERANT.....	Minéralogie.
ANDOYER.....	Astronomie.
PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
HAUG.....	Géologie.
HOUSSAY.....	Zoologie.
H. LE CHATELIER.....	Chimie.
Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
Mme P. CURIE.....	Physique générale.
CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
G. URBAIN.....	Chimie.
Emile BOREL.....	Théorie des fonctions.
MARCHIS.....	Aviation.
Jean PERRIN.....	Chimie physique.
G. PRUVOT.....	Zoologie, anatomie, physiologie compar.
MATRUCHOT.....	Botanique.
ABRAHAM.....	Physique.
CARTAN.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
N.....	Mathématiques générales.
N.....	Application de l'analyse à la géométrie.
N.....	Histologie.

Professeurs.....

PUISEUX.....	Mécanique et astronomie.
LEDUC.....	Physique.
MICHEL.....	Minéralogie.
HÉROUARD.....	Zoologie.
Léon BERTRAND.....	Géologie.
Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
COTTON.....	Physique.
LESPIEAU.....	Chimie.
GENTIL.....	Pétrographie.
SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
PEREZ.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).

Professeurs-adjoints...

Secrétaire..... D. TOMBECK.....

A LA MÉMOIRE
DE MON MAÎTRE REGRETTE

LOUIS BOUVEAULT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

TRANSPPOSITIONS PINACOLIQUES

DANS LA SÉRIE DU CYCLOHEXANE

INTRODUCTION

La préparation des composés hydroaromatiques, devenue facile depuis la découverte de la méthode d'hydrogénation de MM. Sabatier et Senderens, a ouvert un champ immense, et pour ainsi dire entièrement nouveau, aux recherches des chimistes.

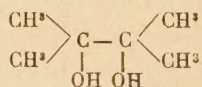
Placés entre les deux grandes branches de la chimie organique, auxquelles ils servent de lien, ces produits doivent, par la connaissance de leurs caractères, apporter à la science des composés du carbone de précieux renseignements.

Le soin des premiers chercheurs qui, à la suite des créateurs de la méthode d'hydrogénation, s'appliquèrent à l'étude de ces corps, fut d'abord de préparer les dérivés les plus immédiats des composés aromatiques, et d'établir, avec leurs propriétés principales, les meilleures conditions de leur obten-

tion. C'est ainsi que furent préparés successivement, par la méthode catalytique, et étudiés au point de vue de leurs plus importantes propriétés, les produits d'hydrogénation des hydrocarbures : cyclohexane (1), hydrures d'anthracène (2), de naphthalène (3), de phénanthrène (4), et simultanément, ou peu de temps après, les dérivés d'hydrogénation des phénols correspondants.

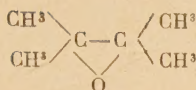
Ces produits, maintenant connus et communs, préparés en quantité et avec d'excellents rendements dans tous les laboratoires, sont devenus, à leur tour, la matière première de recherches plus approfondies pour la connaissance des phénomènes qui caractérisent cette troisième branche de la chimie organique.

La déshydratation des glycols bitertiaires α , généralement appelés *pinacones*, et leur transformation en *pinacolines*, est une réaction qui présenta dans ses débuts une certaine difficulté d'interprétation. Fittig (5), qui obtint accidentellement le premier terme de la série des pinacones, prépara également (6) la pinacolone dérivée de l'acétone ordinaire, en distillant la pinacone avec de l'acide sulfurique étendu, aussi bien qu'avec de l'acide chlorhydrique. Friedel (7), qui étudia ces corps, établit pour le premier sa constitution, qui en fait effectivement un glycol bitertiaire :



et crut pouvoir considérer son produit de déshydratation comme un oxyde d'éthylène :

- (1) BRUNEL. Thèse de doctorat, Paris, 1905.
- (2) GODCHOT. Thèse de doctorat, Paris, 1907.
- (3) LEROUX. Thèse de doctorat, 1910.
- (4) BRETEAU. *Comptes-rendus*, t. CXL, p. 942.
- (5) FITTIG. *Liebig's Ann.*, t. CX, p. 25.
- (6) FITTIG. *Liebig's Ann.*, t. CXIV, p. 54.
- (7) FRIEDEL. *Comptes-rendus*, t. LV, p. 57.



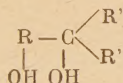
Ce fut Boutlerow (1), qui, constatant l'identité de l'acide triméthylacétique $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \diagup \\ \text{CH}^3 \diagdown \end{array} \text{C} - \text{CO} - \text{OH}$ avec l'acide *pivalique* ob-

tenu par Friedel et Silva (2), dans l'oxydation de la pinacoline par le mélange sulfochromique, attribua au composé primitif la constitution d'une cétone dissymétrique, répondant

à la formule $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \diagup \\ \text{CH}^3 \diagdown \end{array} \text{C} - \text{CO} - \text{CH}^3$.

Cette structure, confirmée par de nombreux travaux ultérieurs, conduisait à cette conclusion, que la déshydratation de la pinacone s'accompagnait d'une migration de l'un des groupes méthyle, pour donner naissance à une méthylcétone stable, qu'aucun agent d'hydratation ne pouvait ramener directement sous la forme du glycol bitertiaire primitif.

Il est établi que cette transposition moléculaire désignée aujourd'hui du nom classique de *transposition pinacolique*, s'effectue uniformément avec toutes les pinacones de la série grasse, mais il y avait lieu de se demander quel serait le résultat et le mécanisme de la déshydratation de glycols répondant au schéma :



dans lequel R représente un radical cycloforménique, R' et R'' pouvant être de simples radicaux aliphatiques ou aromatiques.

(1) *Ber. D. Ch. Ges.*, t. VII, p. 728.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, t. XIX, p. 193.

Si la déshydratation se produit dans le sens de la formation d'une cétone, cette transformation ne pourra s'effectuer que par la migration de l'un des radicaux hydrocarbonés gras, ou par le déplacement apparent de la fonction cétonique elle-même, qui ne peut évidemment subsister au voisinage de trois radicaux. Dans l'un et l'autre cas, il était intéressant de savoir quelle forme affecterait le nouveau composé et quelle influence aurait, dans la modification de structure du produit initial, le voisinage de ce radical hydrocarboné, assez nouveau venu dans les réactions chimiques, et qui pouvait être l'un quelconque des dérivés cycloforméniques.

Je me suis adressé, pour cette étude, à la série du cyclohexane, parce que les produits de ce groupe sont ceux que la méthode de Sabatier et Senderens donne avec les meilleurs rendements, ce qui m'a permis de mettre en œuvre des quantités très importantes de matière première, et de poursuivre aussi loin que cela a été nécessaire à leur connaissance complète, l'étude des produits de cette transformation. D'autre part, les composés synthétiques ainsi obtenus sont tout à fait voisins de produits naturels de la plus haute importance, en particulier du groupe des terpènes, avec lesquels il a été parfois intéressant de les comparer.

Voici les principales divisions de ce travail :

1° Préparation de l'acide cyclohexanolcarbonique-1 et de ses dérivés ;

2° Préparation de l'isopropylcyclohexyl-pinacone. Etude de ses propriétés et des conditions de sa déshydratation par les acides ;

Séparation et caractérisation des produits de la déshydratation ;

3° Etude du méthyl-1-éthanoyl-1-cyclohexane et de l'acide méthylcyclohexylglyoxylique ;

4° Etude de la 2-2-diméthylcycloheptanone (diméthyl-subérone) et de l'acide α -cétol- $\beta\beta$ -diméthylpimélique ;

5° Etude du pseudoallylcyclohexène-1 ou cyclohexénylpseudoallylène ;

6° Conclusions.

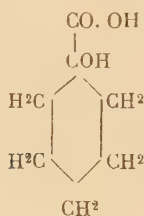
L'idée de ce travail m'a été suggérée par le savant et regretté M. Bouveault, qui m'a aidé et guidé dans les premiers temps de ces recherches. J'adresse à sa mémoire, comme un pieux devoir, l'hommage de ma reconnaissance et de mon admiration.

A M. le professeur Haller, qui voulut bien m'accepter dans son laboratoire et m'aider de ses conseils éclairés et bienveillants, je garde une respectueuse gratitude ; et j'unis à lui dans ce sentiment M. le professeur Blaise, qui, avec son esprit si averti des faits de la science moderne, ne me refusa jamais de précieux renseignements.

CHAPITRE PREMIER

Acide Cyclohexanolcarbonique-1 et ses dérivés

ACIDE CYCLOHEXANOLCARBONIQUE



L'acide cyclohexanolcarbonique-1 a été préparé pour la première fois et décrit sous le nom d'*acide hexahydrooxybenzoïque* par Hans Bucherer (1), à partir de la cyclohexanone. Cette préparation résulte de l'action, en solution étherée, du cyanure de potassium sur la cétone, et hydratation du nitrile par l'acide chlorhydrique concentré.

Le même auteur a préparé les sels d'argent et de calcium $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^3)^2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ de l'acide hexahydro-oxybenzoïque. C'étaient les seuls dérivés connus jusqu'à ce jour. J'ai repris, en la modifiant (2), la préparation de l'acide et effectué celle d'un certain nombre de ses sels et de ses éthers-sels, dont certains sont devenus la matière première de recherches ultérieures.

(1) *Berichte deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XXVII, p. 1230.

(2) TARBOURIECH (P.-J.). *Comptes-rendus*, t. 149, p. 604.

I. Action du cyanure de potassium sur la cyclohexanone

Au lieu de faire réagir ces deux composés en solution éthérée, comme l'indique Hans Bucherer, il est plus pratique, surtout quand il s'agit de mettre en œuvre des quantités importantes de produits, d'opérer en milieu aqueux en ajoutant à la cétone une solution concentrée de CNK.

A 200 grammes de cyclohexanone, on ajoute peu à peu 200 grammes de cyanure de potassium préalablement dissous à froid dans la plus petite quantité d'eau possible (300 à 400 cc.). Le mélange est fait en 8 à 10 additions, en prenant soin d'agiter vivement après chaque addition et refroidissant constamment sous un courant d'eau. On abandonne ensuite pendant 3 ou 4 heures en agitant de temps en temps.

Au bout de ce temps, le mélange forme une masse solide, blanche, qui constitue le dérivé potassique du nitrile hexahydrooxybenzoïque. Ce produit est soluble dans l'eau, qui le dissocie lentement en ses constituants ; il est insoluble dans les dissolvants organiques.

Le dosage du potassium dans le produit lavé à l'éther et desséché à l'étuve a donné les résultats suivants :

Poids de la substance : 0.607. Sulfate de potassium : 0.3247.

Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ ONK
K = 23.98	23.92

Le dérivé potassique ci-dessus est alors additionné par petites portions, et en agitant soigneusement, de 350 cc. d'acide chlorhydrique, dilués de 4 fois leur volume d'eau, le récipient étant maintenu dans la glace. La masse se liquéfie en formant deux couches que l'on sépare par décantation ; la

couche huileuse supérieure constitue la plus grande partie du nitrile. La couche aqueuse inférieure, épuisée à l'éther, abandonne à ce dissolvant une petite quantité de produit que l'on joint au précédent.

II. Nitrile hexahydrooxybenzoïque

Le produit est alors lavé au carbonate de potasse pour le débarrasser de l'acide chlorhydrique, puis à l'eau, et enfin desséché sur le sulfate de soude anhydre. Il reste un mélange de nitrile avec une petite quantité de cyclohexanone que l'on peut enlever facilement par fractionnement dans le vide.

Le rendement est d'environ 220 grammes de nitrile pour 200 grammes de cyclohexanone.

Le nitrile pur est un liquide incolore qui se décompose partiellement à partir de 110°, sous une pression de 15 millimètres ; la plus grande partie distille à 125° sous la même pression.

Analyses. — Substance : 0.1620 ; $\text{CO}^2 = 0.3982$; $\text{H}^2\text{O} = 0.1306$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{ON}$
	—	—
C =	67.04	67.20
K =	8.96	8.80

Substance : 0.1944 ; volume d'azote = 18 cc. 9 ; $t = 17^\circ$; $\text{H} \approx 758$ millimètres ; soit, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{ON}$
	—	—
N =	11.45	11.20

M. A.-J. Ultée, qui a publié depuis (1) une étude d'un certain nombre de cyanhydrines, a réussi, dit-il, avec difficulté, à obtenir un produit qui, rigoureusement pur et sec, cristallise, pour fondre à 29°. P. E. 125°5-126°, sous une pression de 17.5 millimètres.

III. *Acide hexahydroxybenzoïque (cyclohexanolcarbonique-1)*

Le nitrile précédent, qu'il n'est pas indispensable d'amener à l'état de complète pureté, et qui est pratiquement le produit brut de l'opération précédente contenant une petite quantité de cyclohexanone, est transformé en acide correspondant par l'action hydratante de l'acide chlorhydrique.

Dans ce but, 220 grammes de nitrile impur sont additionnés de 1.500 cc. d'acide chlorhydrique concentré et pur ; on mélange et on abandonne au repos pendant au moins 12 heures ; dès le début, le liquide s'échauffe notablement ; l'hydratation doit être complétée en chauffant pendant 3 à 4 heures au bain-marie. Après refroidissement, le liquide est additionné de 1.200 à 1.500 d'eau et épuisé à l'éther.

La solution éthérée est à son tour traitée par une solution à 10 % de carbonate de potasse, avec excès, de manière à faire passer l'acide à l'état de sel de potassium. La solution aqueuse, traitée enfin par HCl pur, laisse l'acide se séparer à la surface sous la forme d'une couche huileuse qui ne tarde pas à se prendre en une masse solide de cristaux blancs, que l'on n'a plus qu'à essorer et sécher. Les eaux mères épuisées à l'éther, abandonnent à ce dissolvant une petite quantité d'acide.

L'acide cyclohexanolcarbonique-1, purifié par un nouveau passage à l'état de sel de potassium, se présente sous la forme

(1) *Rec. Trav. chim. des Pays-Bas*, t. XXVIII, p 1-23.

de beaux cristaux blancs, brillants, un peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, d'où il cristallise en prismes aciculaires volumineux. Il se dissout également bien dans l'éther. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, il fond à 107°.

Analyse. — Substance : 0.2181 ; $\text{CO}^2 = 0.4647$; $\text{H}^2\text{O} = 0.1871$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^3$
C =	58.46	58.31
H =	8.58	8.33

IV. *Cyclohexanolcarbonate de potassium* : $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{O}^3\text{K}.\text{H}^2\text{O}$

Le sel de potassium de l'acide cyclohexanolcarbonique-1, qui est l'un des termes de sa préparation par le procédé décrit ci-dessus, a été retiré de sa solution aqueuse, d'où il cristallise difficilement en minces paillettes blanches.

Ce sel, chauffé à la température de 120°, perd une molécule d'eau, ainsi que cela résulte de l'analyse suivante :

Analyse. — Substance : 0.1324 ; perte à 120° = 0.1902.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{O}^3\text{K}.\text{H}^2\text{O}$
$\text{H}^2\text{O} =$	8.92	9.00

Le dosage du potassium, effectué sur le produit sec, a donné les résultats suivants :

Substance : 1.013 ; sulfate de potassium = 0.4832.

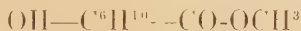
	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{O}^3\text{K}$
K =	21.38	21.43

Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau. Il est peu soluble dans l'alcool, qui le dissout cependant à l'ébullition, et le laisse déposer, par refroidissement, en cristaux volumineux, durs et maclés.

ETHERS DE L'ACIDE CYCLOHEXANOLCARBONIQUE-1

Aucun des éthers de l'acide cyclohexanolcarbonique n'étant connu, j'ai préparé les principaux d'entre eux, et en particulier l'éther méthylique, qui a servi de matière première à toutes les opérations ultérieures.

V. *Cyclohexanolcarbonate de méthyle*



L'éthérification directe de l'acide cyclohexanolcarbonique par l'alcool méthylique, en présence de l'acide sulfurique, s'effectue avec un rendement théorique dans les conditions suivantes :

200 grammes d'acide brut sont additionnés de 200 grammes d'alcool méthylique et 100 grammes d'acide sulfurique concentré, et le mélange est chauffé au bain-marie pendant quatre heures. Après refroidissement, on précipite l'éther-sel par l'eau salée, on décante le produit qui surnage sous forme d'une couche huileuse, on épuise la liqueur salée à l'éther et on joint cette solution éthérée à la partie huileuse. Le liquide est alors lavé avec une solution de carbonate de potassium à 10 %, puis à l'eau, et enfin séché sur le sulfate de soude anhydre.

Après évaporation de l'éther au bain-marie, on obtient, par fractionnement dans le vide, 210 grammes d'un liquide incolore, un peu huileux, d'odeur légèrement aromatique, et bouillant à 103° sous 17 millimètres.

Analyse. — Substance : 0.2221 ; $\text{CO}^2 = 0.4928$; $\text{H}^2\text{O} = 0.1807$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3$
C =	60.52	60.76
H =	9.04	8.86

Densité à 15°

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 15° : 1.1882.

Poids du même volume d'eau : 1.0892.

D. à 15° = 1.091

VI. Cyclohexanolcarbonate d'éthyle



Cet éther se prépare d'une façon identique au précédent, avec 50 grammes d'acide, 50 grammes d'alcool absolu et 25 grammes d'acide sulfurique concentré. Toutefois, l'éthérification s'effectue d'une façon moins intégrale que pour l'éther méthylique, et l'on retrouve 6 à 7 grammes d'acide dans le liquide d'épuisement au carbonate de potasse.

L'éther éthylique bout à 111°, sous 18 millimètres.

Analyse. — Substance : 0.2417 ; $\text{CO}^2 = 0.5552$; $\text{H}^2\text{O} = 0.2101$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}^3$
C =	62.57	62.79
H =	9.66	9.30

Densité à 15°

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 15° : 1.1542.

Poids du même volume d'eau à 15° : 1.0892.

D. à 15° = 1.059

VII. *Cyclohexanolcarbonate d'iso-amyle*



La combinaison de l'acide cyclohexanolcarbonique et de l'alcool isoamylique ne s'effectue qu'avec un très mauvais rendement si on opère dans les conditions réalisées pour les deux composés précédents. Il est avantageux, ici, de doubler la proportion d'alcool, et même dans ce cas, le rendement n'a jamais dépassé 60 %.

P. E. 142° sous 18 millimètres.

Analyse. — Substance : 0.1720 ; CO^2 = 0.4491 ; H^2O = 0.1819.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^3$
C =	67.12	67.28
H =	10.47	10.28

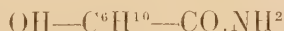
Densité à 15°

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 15° : 1.0432.

Poids du même volume d'eau à 15° : 1.0892.

D. à 15° = 0.958

VIII. *Amide de l'acide cyclohexanolcarbonique-I*



Ce dérivé a été préparé, par l'action de l'ammoniaque, en solution aqueuse concentrée, sur l'éther méthylique de l'acide cyclohexanolcarbonique.

5 grammes d'éther ont été additionnés de solution ammoniacale saturée et le mélange abandonné au repos pendant

24 heures. Il se forme un magma de paillettes blanches, qui, après un simple lavage à l'eau, essorage et dessiccation, fondent à 124°.

Analyse. — Substance : 0.2342 ; $\text{CO}^2 = 0.5025$; $\text{H}^2\text{O} = 0.1962$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{O}^2\text{N}$
C =	58.52	58.74
H =	9.31	9.09

Substance : 0.1878 ; volume d'azote = 15 cc. 8 ; $t = 18^\circ$; $H = 763$ millimètres, soit, en centièmes :

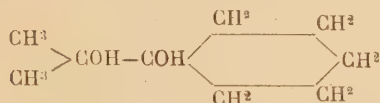
	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{O}^2\text{N}$
N =	9.91	9.79

CHAPITRE II

Préparation de l'isopropylcyclohexyl-pinacone

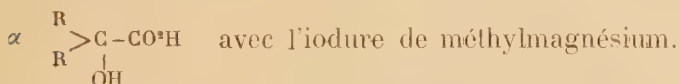
Etude de ses propriétés et des conditions de sa déshydratation
par les acides.

Isopropylcyclohexylpinacone



Pour la préparation de l'isopropylcyclohexylpinacone, j'ai utilisé la méthode générale inaugurée par Acree (1) et utilisée par Bouveault, qui avait entrepris soit seul, soit avec ses élèves, l'étude d'un certain nombre de composés de ce groupe.

Ce procédé, qui est une des applications de la méthode de Grignard, consiste à condenser les éthers des acides-alcools



Dans cette réaction, on détermine le remplacement normal de l'atome d'oxygène du groupement CO, dans le carboxyle, par deux radicaux méthyle, ce qui donne naissance à un

glycol bitertiaire α de la forme $\begin{array}{c} \text{R} \\ > \text{C} - \text{C} = (\text{CH}^3)^2 \\ \text{R} \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ c'est-à-dire à une véritable pinacone.

(2) *Ber. D. Chem. Ges.*, 37 2753 (1904).

I. *Préparation.* — Quand on fait réagir l'iodure de méthylmagnésium sur le cyclohexanolcarbonate de méthyle, on constate que la réaction, qui n'exige en théorie que trois molécules d'iodure de méthyle, ne donne, dans ces conditions, qu'une proportion très faible du glycol attendu. Le rendement se trouve considérablement amélioré si on fait intervenir quatre molécules de CH_3I ; on atteint ainsi une production de glycol, qui représente environ 85 % de la théorie. Il n'y a pas d'intérêt sensible à augmenter au delà de cette limite la quantité d'iodure alcoolique mise en œuvre.

Dans un ballon de deux litres soigneusement desséché et surmonté d'un bon réfrigérant, on place 48 gr. (2 atomes) de magnésium en copeaux avec une quantité d'éther anhydre suffisante pour le recouvrir. D'autre part, on fait un mélange de 284 grammes (2 molécules) d'iodure de méthyle avec 500 grammes d'éther anhydre, et au moyen d'un entonnoir à brome on fait écouler ce mélange goutte à goutte sur le magnésium. L'addition étant terminée et le métal entièrement dissous, on fait écouler lentement un mélange de 79 grammes (une demi-molécule) de cyclohexanolcarbonate de méthyle préalablement dissous dans environ 2 fois son poids d'éther anhydre. La réaction est des plus vives et s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur. Quand l'addition est terminée, on complète la réaction en chauffant le ballon au bain-marie pendant quatre heures.

Le contenu du ballon se sépare en deux couches ; la combinaison magnésienne est alors décomposée par l'eau glacée, et la magnésie qui résulte de cette décomposition dissoute dans de l'acide sulfurique à 20 %. On décante la couche éthérée et on épuise deux fois à l'éther la couche aqueuse inférieure.

La solution éthérée contient en dissolution le glycol souillé par la petite quantité de cyclohexanolcarbonate de méthyle qui n'a pas réagi. On lave cette liqueur à l'eau ammoniacale, puis à l'eau pure, et on évapore au bain-marie le dissolvant.

Pour enlever l'éther qui souille le glycol, on fait bouillir le produit brut avec le quart de son poids de potasse caustique, que l'on a au préalable dissoute dans la proportion de 30 % dans de l'alcool à 90°. Au bout d'une demi-heure d'ébullition, la saponification est terminée ; on jette dans l'eau le produit, on épuise à l'éther, et on sèche sur le sulfate de soude anhydre.

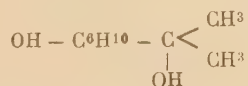
L'évaporation de l'éther laisse un résidu qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline que l'on purifie par distillation dans le vide.

Le produit se présente alors sous la forme d'une masse d'aiguilles enchevêtrées, d'un blanc brillant, fondant à 83°. Le rendement est de 72 à 75 grammes, soit environ 85 % de la théorie.

Analyse. — Substance : 0.2714 ; $\text{CO}^2 = 0.6781$; $\text{H}^2\text{O} = 0.2813$.

	Trouvé	Calculée pour $\text{C}^9\text{H}^{18}\text{O}^2$
C =	68.14	68.35
H =	11.52	11.39

La composition ci-dessus est bien celle de l'isopropylcyclohexylpinacone et sa constitution, — d'ailleurs prévue par son



mode même de préparation, — est démontrée par la réaction suivante :

II. *Action de l'anhydride chromique.* — Bouveault a indiqué (1) que, par une réaction dont il se proposait d'établir

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1909, 3^e s., t. V, p. 706.

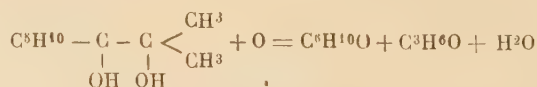
le caractère général, les pinacones mixtes répondant à la formule $\begin{matrix} R \\ >C \\ R^1 \end{matrix} \begin{matrix} \\ | \\ OH \end{matrix} \begin{matrix} \\ | \\ OH \end{matrix} \begin{matrix} CH^3 \\ <C \\ CH^3 \end{matrix}$ oxydées par l'acide chromique en solution acétique, sont transformées intégralement en diméthylcétone et en une deuxième cétone $\begin{matrix} R \\ R^1 \end{matrix} >CO$. Dans le cas présent, les produits de l'oxydation chromique doivent être de la diméthylcétone et de la cyclohexanone. Cette hypothèse a été vérifiée par les faits suivants :

8 grammes de pinacone ont été additionnés de 8 grammes d'acide acétique, 80 grammes d'eau et 4 grammes d'anhydride chromique ; le mélange s'échauffe spontanément ; on le porte à l'ébullition pendant dix minutes. On fait passer ensuite dans le liquide un courant de vapeur d'eau qui entraîne les deux cétones produites sous la forme d'une dissolution aqueuse.

Les premières gouttes du liquide entraîné sont traitées par un peu d'iode en solution alcaline, ce qui détermine la production d'iodoforme, que l'on peut considérer comme caractérisant la propanone.

Pour caractériser la cyclohexanone, on additionne le résidu de la liqueur de carbonate de potasse, ce qui détermine la séparation de la cétone cyclique, qui vient surnager à la surface. Le produit est décanté, séché sur le sulfate de soude et distillé. La cyclohexanone est caractérisée par son point d'ébullition (155°) et le point de fusion de son oxime (88°).

Ces faits montrent que la réaction d'oxydation du composé initial s'est effectuée suivant la formule :



et que la constitution ci-dessus est bien celle qu'il convient de lui attribuer.

III. *Propriétés physiques.* — L'isopropylcyclohexylpinacone est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. Ce corps se sublime facilement en belles aiguilles blanches à odeur camphrée ; sa solution dans l'alcool à 40°, le laisser déposer en volumineux cristaux. Elle fond à 83°.

IV. *Déshydratation par les acides.* — Quand on chauffe le glycol bitertiaire ci-dessus avec n'importe lequel des agents employés ordinairement comme déshydratants : bisulfate de potasse, acides sulfurique, phosphorique ou oxalique, on constate la production d'un ou plusieurs corps, décelables par leur odeur très spéciale et d'ailleurs entraînable par la vapeur d'eau.

J'ai étudié plus spécialement, au point de vue des rendements, l'action des acides sulfurique et oxalique sous des concentrations variées.

a) *Acide sulfurique.* — 20 grammes de glycol bitertiaire ont été chauffés au bain de chlorure de calcium dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, pendant 4 heures, avec 200 grammes d'acide sulfurique à 20 %. Au bout de ce temps, le contenu du ballon est entraîné à la vapeur d'eau, puis séparé par décantation et séché. On obtient ainsi 14 grammes de produit entraînable ; la matière restée dans le ballon représente une masse jaune foncé, épaisse après refroidissement, et que nous verrons plus loin être constitué par un hydrocarbure polymérisé. Le rendement en produits volatils est donc, dans ce cas, de 70 % du produit initial.

b) *Acide oxalique sec.* — 20 grammes de pinacone sont additionnés d'un poids égal d'acide oxalique sec et le ballon muni d'un réfrigérant à reflux, chauffé au bain de sel pendant trois heures. Par entraînement à la vapeur d'eau, on recueille 11 grammes de produits volatils, soit un rendement de 55 %.

c) *Acide oxalique en solution.*— Le traitement ci-dessus a été répété en ajoutant au contenu du ballon dans une première expérience 20 grammes d'eau, et dans la deuxième 40 grammes d'eau. L'ébullition a été maintenue pendant trois heures. On a obtenu, dans le premier cas, 14 grammes, et dans le deuxième 16 grammes de produits entraînaibles à la vapeur d'eau, ce qui représente des rendements de 70 et 80 %.

Il y a donc grand intérêt à utiliser, dans la réaction ci-dessus, l'acide oxalique en quantité égale à celle du glycol bitertiaire, avec une proportion d'eau égale à deux fois son propre poids.

Examen et séparation des produits de la déshydratation.
— De ce que l'on sait des résultats de la déshydratation sur les glycols α bitertiaires, on peut prévoir que le traitement précédent peut donner naissance : 1° à une (ou plusieurs) cétones résultant de la perte d'une molécule d'eau ; 2° à un (ou plusieurs) hydrocarbures, dont on conçoit la formation par perte de deux molécules d'eau. Effectivement, un essai sommaire effectué sur une petite partie du produit entraîné à la vapeur d'eau démontre la possibilité d'une combinaison avec l'hydroxylamine et la semicarbazide, réactions qui démontrent la présence de composés cétoniques.

Afin de séparer ces produits des substances qui ont pu prendre naissance en même temps qu'eux, on a traité le mélange par le procédé de Crismer, méthode classique de préparation des oximes.

Le produit brut de la déshydratation de la pinacone, préalablement lavé à l'eau et séché, a été d'abord soumis à la distillation fractionnée. La presque totalité de la substance passe à la distillation entre 70° et 85°, sous 20 millimètres.

37 grammes de ce produit mixte sont alors additionnés de 25 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine, de 12 gr. 50 d'oxyde de zinc et 50 grammes d'alcool à 96°. Le tout est

porté à l'ébullition au bain-marie pendant 3 heures. Après refroidissement, on jette le produit dans l'eau ; une partie vient surnager sous forme d'une couche huileuse ; on épuise à l'éther à plusieurs reprises et on décante. La solution éthérée est alors lavée à l'eau salée pour enlever l'alcool, puis avec de l'ammoniaque diluée avec trois fois son volume d'eau. Cette dernière opération ayant été répétée trois fois, on dessèche sommairement la liqueur éthérée sur le sulfate de soude sec et on fractionne le mélange par distillation dans le vide. (La dernière partie de cette distillation doit être effectuée sans colonne pour éviter la décomposition de l'oxime.)

Le produit mixte ainsi distillé se fractionne en deux parties : une première partie passe à 70°-80° sous 20 millimètres ; le thermomètre monte ensuite rapidement et il passe une deuxième partie entre 120° et 135°.

La première de ces deux substances est un hydrocarbure qui sera étudié plus loin. La deuxième est une oxime à point de fusion mal défini, que nous allons maintenant étudier.

ETUDE DE L'OXIME MIXTE. — Le produit brut, rectifié par une deuxième distillation dans le vide, passe à peu près complètement entre 130° et 135°, sous 18 millimètres. Il fond mal entre 45° et 60°. Sa composition, cependant, est bien celle de l'oxime d'une cétone résultant de l'enlèvement d'une molécule d'eau à la pinacone initiale et ayant, par conséquent, pour composition : $C^9H^{16}O$, ainsi que cela résulte des analyses suivantes :

Analyse. — Substance : 0.2317 ; $CO^2 = 0.5903$; $H^2O = 0.2312$.

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{17}ON$
C =	69.48	69.67
H =	11.09	10.96

Substance : 0.2416 ; volume d'azote = 18 cc. 9 ; t. = 17° ;
H = 758 millimètres.

Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹¹ ON
N = 9.49	9.03

L'oxime brute a alors été traitée par divers dissolvants, tant pour la purifier, si le défaut de fixité du point de fusion était dû à des impuretés, que pour séparer les divers produits, dans le cas où on se trouverait en présence d'un mélange d'oximes. C'est cette dernière hypothèse que l'expérience a vérifiée.

L'oxime brute est très soluble dans tous les dissolvants organiques : éther, benzine, alcool éthylique, alcool méthylique, chloroforme. Elle est peu soluble dans l'alcool étendu. Le dissolvant le plus propre à une recristallisation est l'alcool éthylique fort.

Une première recristallisation du produit brut donne des cristaux opaques fondant vers 65°. Ceux-ci étant redissous dans l'alcool absolu et chaud, on obtient alors par refroidissement de beaux prismes rhombiques, transparents, fondant à 85°. Les eaux mères de ce dernier produit abandonnent, par une évaporation ultérieure, des cristaux fondant encore vers 65°.

D'autre part, les cristaux fondant déjà à 85° ne changent pas de point de fusion par des cristallisations répétées dans des dissolvants variés.

Les eaux-mères du produit fondant à 65° abandonnées à l'évaporation, laissent déposer des cristaux dont le point de fusion est de plus en plus bas, et qui sont évidemment un mélange de l'espèce chimique isolée ci-dessus, et caractérisée par son point de fusion (85°) et d'un deuxième produit plus soluble dans les divers dissolvants et même dans l'alcool étendu, et possédant un point de fusion inférieur.

La séparation complète des deux oximes coexistant dans le produit brut est de la plus grande difficulté, au point que des recristallisations répétées pendant des mois, suivant la plus ou moins grande pureté de l'oxime brute, sont nécessaires pour arriver à isoler sous sa forme pure l'oxime inférieure, dont les parties les mieux purifiées se présentent sous la forme d'une masse cristalline radiée fondant à 36°5.

Chacune de ces deux oximes répond, d'ailleurs, à la composition élémentaire de l'oxime mixte, comme cela résulte des dosages d'azote suivants :

Oxime P. F.: 85°

Substance : 0.2522 ; volume d'azote = 19 cc. 9 ; t. = 19° ;
H = 761 millimètres.

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{17}ON$
N =	9.24	9.03

Oxime P. F. : 36°5

Substance : 0.2477 ; volume d'azote = 19 cc. 5 ; t = 18° ;
H = 762 millimètres.

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{17}ON$
N =	9.29	9.03

Les deux oximes ont donc la même composition élémentaire et sont par conséquent isomères.

La question qui se pose est donc de savoir si cette isomérisie est de nature stéréochimique, résultant de la forme de l'édifice moléculaire construit autour de l'atome d'azote, ou si on se trouve en présence de deux cétones différentes qui possèderaient une même composition élémentaire.

Cette question peut recevoir un commencement de solution en prenant comme matière d'étude, soit l'oxime mixte, soit les oximes séparées prises en petite quantité et n'exigeant pas, par conséquent, la séparation laborieuse de quantités importantes des deux cétones.

On sait que la benzaldoxime se présente sous deux formes isomériques, fondant, l'une, benzaldoxime α à 35°, l'autre, benzaldoxime β , à 128°-130° ; ces deux formes peuvent se transformer l'une dans l'autre, la benzaldoxime β repassant à l'état de benzaldoxime α sous l'action de la chaleur ou des acides étendus.

Afin de vérifier s'il s'agissait d'une isomérisation de cette nature, de l'oxime fondant à 85° a été dissoute dans l'éther anhydre, et dans cette solution on fait passer bulle à bulle du gaz HCl pendant environ deux heures ; on abandonne le mélange toute une nuit et il se forme des cristaux pointus de chlorhydrate d'oxime, qu'on essore rapidement, dissout dans l'eau, et décompose par du carbonate de potasse sans excès. L'oxime étant ainsi précipitée à l'état libre, on la fait recristalliser dans l'éther et on obtient des cristaux P. F. 83°-84° ; il n'y a donc pas eu de changement sensible par le traitement de l'oxime à 85°.

La même opération est effectuée sur l'oxime P. F. 36°5. L'acide chlorhydrique n'y détermine plus la formation de cristaux, mais simplement d'une masse huileuse, insoluble dans l'éther, que l'on traite comme le chlorhydrate d'oxime cristallisé ci-dessus. Après essorage et dessiccation, on constate que le point de fusion n'a pas varié.

Il est donc vraisemblable que les deux oximes obtenues dans le traitement du produit de déshydratation de l'isopropylcyclohexylpinacone ne sont pas simplement deux isomères stéréochimiques et que leur différence est due, comme nous le démontrerons plus loin, à une différence dans la constitution des cétones génératrices de ces oximes.

Ces deux oximes, que nous désignerons par *oxime* α : P. F. 36°5, et *oxime* β : P. F. 85°, se différencient donc essentiellement par leur solubilité dans l'alcool, dissolvant dans lequel l'oxime α est extrêmement soluble, tandis que l'oxime β ne se dissout bien que dans l'alcool très concentré et chaud.

CARBANILDOXIMES DE LA PINACOLINE MIXTE

Ce qui démontre encore la dualité des deux espèces ci-dessus est la possibilité de préparer, à partir de l'oxime mixte, deux dérivés distincts par l'action de l'isocyanate de phényle.

6 gr. 40 d'oxime mixte ont été additionnés de 5 grammes d'isocyanate de phényle dissous dans l'éther de pétrole. La réaction est très vive. Au bout de quelques heures, on recueille le précipité cristallin qui s'est formé, et par des dissolutions répétées dans l'éther sulfurique et l'éther de pétrole, on sépare deux substances correspondant aux deux oximes du mélange ; la plus soluble correspond à l'oxime α , comme on l'a vérifié en opérant sur une petite quantité d'oxime pure fusible à 44°. Elle se présente en aiguilles soyeuses, P. F. 79°-80°, c'est la *carbanilidoxime* α .

Analyse. — Substance : 0.2661 ; volume d'azote dégagé = 23 cc. 6 ; t = 16°5 ; H = 758 millimètres.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ²² O ² N ²
N =	10.45	10.22

La *carbanilidoxime* β se présente en cristaux durs et brillants, P. F. 94°-95°.

Analyse. — Substance : 0.2437 ; volume d'azote dégagé = 21 cc. 7 ; t = 16° ; H = 757 millimètres.

Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{22}O^2N^1$
N = 10.49	10.22

*Régénération de la pinacoline (mixte)
à partir de l'oxime (mixte)*

La séparation complète des deux oximes isomériques ci-dessus étant des plus laborieuses, j'ai continué l'étude des produits de la déshydratation de la pinacone, sur la cétone mixte comme l'oxime elle-même, mais qu'il n'était aucunement indispensable de séparer en ses constituants pour exécuter le programme de recherches que je m'étais tracé.

Pour régénérer les composés cétoniques de l'oxime mixte, ce produit est chauffé avec 6 fois son poids d'acide sulfurique à 20 %, à l'ébullition, pendant au moins trois heures. Au bout de ce temps, on entraîne par un courant de vapeur d'eau les produits volatils, en ayant soin d'éviter la concentration de l'acide.

Le liquide qui passe est surmonté d'une couche huileuse incolore ; on sépare ce produit par décantation et on épuise à l'éther la liqueur aqueuse. On réunit ces produits, on sèche au sulfate de soude anhydre et on évapore l'éther. Le résidu de l'évaporation, distillé dans le vide, passe presque entièrement à la température de 82°-83°, sous 18 millimètres.

Il constitue un liquide à odeur camphrée très agréable, dont la composition et les caractères sont ceux d'une cétone (ou de deux cétones isomères) ayant la composition $C^9H^{16}O$.

Analyse. — Substance : 0.2614 ; CO^2 = 0.7371 ; H^2O = 0.2710.

Trouvé	Calculé pour $C^9H^{16}O$
C = 76.91	77.14
H = 11.52	11.43

SEMICARBAZONES DE LA PINACOLINE MIXTE

2 gr. 80 de pinacoline mixte (2 molécules), sont ajoutés à 1 gr. 50 de semicarbazide préalablement dissoute dans l'acide acétique à chaud, le dissolvant étant employé en quantité minimum, mais suffisante pour éviter toute précipitation par le refroidissement. Le mélange produit un échauffement très net ; on complète la réaction par chauffage au bain-marie pendant un quart d'heure. Après refroidissement, on ajoute de l'eau à la liqueur acétique, ce qui détermine la précipitation du produit, qui est essoré, lavé à l'eau et séché.

Des recristallisations répétées dans l'éther de pétrole et l'éther ordinaire permettent de séparer deux produits : une *semicarbazone* α , en aiguilles P. F. = 158°, une *semicarbazone* β , en cristaux P. F. = 176°.

Semicarbazone α

Analyse. — Substance : 0.1517 ; volume d'azote dégagé = 27 cc. 9 ; t. = 17° ; H = 756 millimètres.

Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{19}ON^3$
N = 21.54	21.32

Semicarbazone β

Analyse. — Substance : 0.1338 ; volume d'azote dégagé = 24 cc. 5 ; t = 17°5 ; H = 758 millimètres.

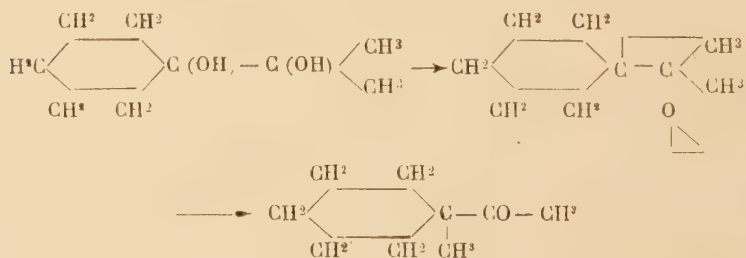
Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{19}ON^3$
N = 21.47	21.32

Le fait de l'obtention d'une double semicarbazone à partir du produit de la déshydratation de la pinacone primitive est une nouvelle preuve de la complexité de la partie cétonique de ce produit, qui est certainement formé de deux substances distinctes.

CONSIDÉRATIONS SUR LE MÉCANISME DE LA DÉSHYDRATATION

Il est maintenant possible d'établir quelques hypothèses sur la constitution de ces deux produits.

Par analogie avec ce qui se réalise dans les transpositions pinacoliques des composés aliphatiques, on est conduit à supposer que la déshydratation du glycol bitertiaire donne d'abord naissance à un composé instable (1) à valences libres, dans lequel la saturation se rétablirait ensuite par la migration de l'un des groupements méthyle, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par les formules suivantes :



La cétone obtenue par ce mécanisme serait la 1-méthyl-hexahydroacétophénone, qu'aux termes de la nomenclature moderne il convient de dénommer *méthyl-1-éthanoyl-1-cyclohexane*. Nous verrons que c'est là, en effet, l'un des deux produits dont j'ai précédemment décrit quelques dérivés.

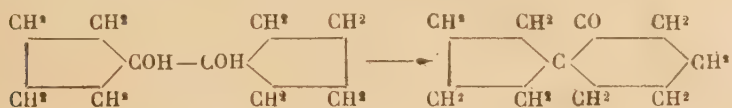
Les hypothèses concernant la structure possible de la deu-

(1) Tiffeneau. Thèse de doctorat, Paris, 1907, p. 63.

xième cétone se présentent à l'esprit avec une plus grande incertitude. J'ai envisagé d'abord la possibilité d'une double chaîne fermée, mais l'expérience n'a pas vérifié cette supposition.

D'autre part, il y avait lieu de prévoir la production d'un phénomène qui, s'il n'a pas été observé encore fréquemment, dans les composés cycloforméniques à 6 atomes de carbone, paraît se réaliser dans des cas assez nombreux avec les dérivés du cyclopentane. Ce phénomène consiste dans l'introduction de l'un des atomes de carbone de la chaîne grasse dans la chaîne cyclique.

En étudiant la transposition pinacolique de la dicyclopentane pinacone, Heiser (1) constata la transformation de ce composé en la 1-1-Tétraméthylèncyclohexanone-2.



Ce résultat de la simple déshydratation d'un glycol bitertiaire s'est encore reproduit pour un composé qui présente les plus grandes analogies avec la pinacone mise en œuvre dans cette étude :

Hans Merwein et Walter Unkel (2) ont constaté, en effet, récemment, que la déshydratation de l'isopropylcyclopentane-pinacone effectuée dans les conditions que j'avais moi-même indiquées (3), donne naissance — et exclusivement — à la 2-2-diméthylcyclohexanone.

Il faut signaler dès maintenant que ces auteurs, qui avaient de leur côté envisagé l'hypothèse de la production du 1-méthyl-1-éthanoylcyclopentane, analogue au 1-méthyl-1-étha-

(1) HEISER. *Ber. Deutsch. Chem. Gesells.*, 32, 2054 (1899).

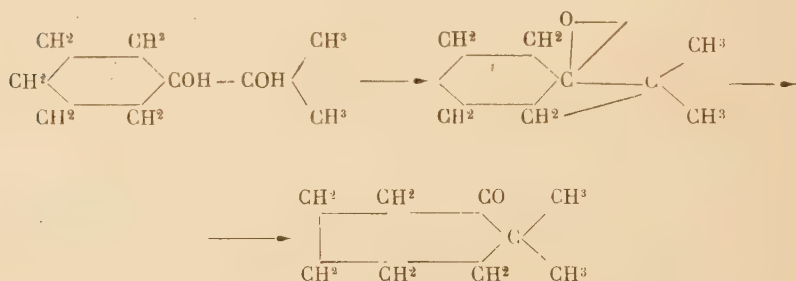
(2) *Liebig's Ann. d. Chem.*, t. 376 (1910), p. 152.

(3) TARBOURIECH (P.-J.). *Comptes-rendus*, 15 novembre 1909.

noylecyclohexane que j'ai moi-même obtenu, ont constaté que, dans le cas de leur chaîne initiale cyclopentanique, ce dérivé ne prenait naissance en aucune proportion.

De mon côté, j'ai été conduit à penser que le sens de la transposition établie par les auteurs ci-dessus, pouvait se réaliser simultanément avec le premier mode déjà constaté, et dans ce cas, la deuxième cétone obtenue résulterait de l'introduction du groupement cétonique CO dans la chaîne cycloforménique, de manière à produire un dérivé du cycloheptane.

Le corps obtenu dans ce cas, suivant le mécanisme dont rendent compte les formules ci-dessous, serait la 2-2-diméthylcycloheptanone

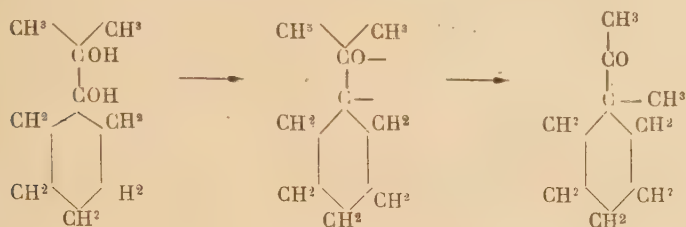


C'est, en effet, la constitution qu'il faut attribuer à la deuxième cétone formant la pinacoline mixte, comme je le démontre plus loin, par l'étude de ses produits d'oxydation nitrique et permanganique.

Pour expliquer la production simultanée des deux cétones ci-dessus, il faut envisager la plus ou moins grande stabilité de chacun des deux oxhydriles alcooliques, qui, arrachés à tour de rôle, s'unissent à l'atome d'hydrogène de l'oxhydrile incomplètement enlevé pour donner les éléments de la molécule d'eau éliminée.

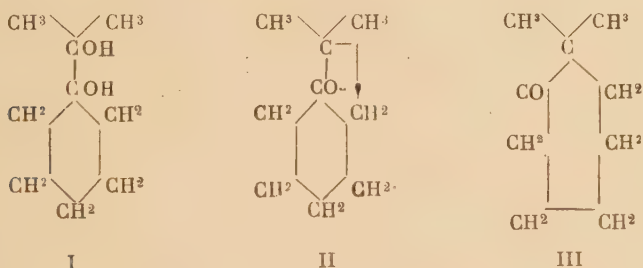
Dans le premier cas ci-dessus, c'est évidemment l'oxhydrile

fixé sur le noyau cycloforménique qui est arraché en totalité, ce qui a pour résultat de créer sur l'atome 1 de ce noyau une valence libre où viendra se fixer l'un des radicaux CH^3



C'est là ce qui se produit le plus habituellement avec les glycols bitertiaires de la série aliphatique, qui, par le fait même qu'ils sont tétrasubstitués, ne peuvent se transformer en cétones par aucun autre mécanisme.

Dans le second cas, au contraire, l'oxhydrile du noyau cycloforménique ne cède à l'agent déshydratant que son atome d'hydrogène, lequel s'unit avec l'oxhydrile voisin des deux radicaux CH^3 pour former de l'eau.



Il est tout naturel, et d'ailleurs nécessaire, que l'atome de carbone du groupement CO se détache de l'un des deux groupements CH^2 auquel il était lié, tandis que celui-ci viendra se rattacher (II) à l'atome de carbone du groupement isopropyle (dont une valence est devenue libre), pour donner une nouvelle chaîne à 7 atomes de carbone.

Si cette double déshydratation simultanée est possible en théorie, il n'est pas à ma connaissance qu'aucun cas en ait été signalé jusqu'à ce jour. J'ai déjà indiqué qu'avec l'isopropylcyclopentanepinacone, Merwein et Unkel n'ont réussi à réaliser que le deuxième processus, qui leur a permis de passer du noyau du cyclopentane à celui du cyclohexane.

D'autre part, avec les glycols tétrasubstitués par des radicaux de la série grasse ou des radicaux aromatiques, la déshydratation se produit toujours dans le même sens, avec migration de l'un des groupements hydrocarbonés, qui seule constitue la véritable transposition pinacologique.

La forme de la déshydratation, c'est-à-dire le choix de l'oxhydrile enlevé, semble ne pouvoir être déterminé que par l'influence qu'exercent sur chacun d'eux les groupements hydrocarbonés auxquels ils sont respectivement liés, influence qui varie nécessairement autant avec leur nature (radicaux gras, aromatiques ou cycloforméniques) qu'avec leur plus ou moins grande complexité et la valeur de leur poids moléculaire.

Il faut admettre que, dans le cas de l'isopropylcyclohexyl pinacone, le radical isopropyle et le radical cyclohexyle influencent d'une manière sensiblement égale les oxhydriles alcooliques, auxquels ils servent de support, et qu'ils retiennent avec la même énergie.

Cette équivalence dans l'action stabilisatrice de radicaux hydrocarbonés si différents, à l'égard des oxhydriles alcooliques, est un fait nouveau dont la constatation semblait réservée à l'étude des composés cycloforméniques, et qui pourrait s'expliquer par le caractère de corps saturés que présentent ces derniers et leur analogie si fréquente avec les composés saturés de la série aliphatique.

A la fin de ce travail, je signalerai une exception tout aussi remarquable à cette règle générale de la transposition

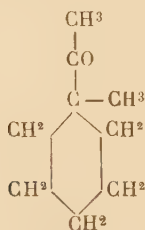
pinacolique, en vertu de laquelle on considère que l'une des conditions déterminantes de cette transposition réside dans une résistance particulière des glycols bitertiaires à une double déshydratation.

En même temps qu'elle donne naissance aux deux cétones dont je vais maintenant établir la constitution, l'isopropyl-cyclohexyl-pinacone engendre, en effet, par perte de *deux* molécules d'eau, un hydrocarbure diéthénique dont l'étude constituera la dernière partie de ce travail.

CHAPITRE III

Etude du Méthyl-1-Ethanoyl-1-cyclohexane, de l'acide méthocyclohexylglyoxlique et de leurs dérivés

Méthyl-1-Ethanoyl-1-Cyclohexane



Ainsi qu'on l'a vu précédemment, ce composé est l'une des deux cétones que l'on a isolées à l'état d'oxime mixte des produits de la déshydratation de l'isopropylcyclohexylpinacone ; c'est celui des deux constituants dont l'oxime fond à 36°5.

On le retire de sa combinaison avec l'hydroxylamine par le procédé qui a été décrit au sujet de l'oxime mixte. Après traitement par SO^4H^2 à 20 %, décantation, lavage et dessiccation, on obtient par rectification dans le vide un liquide incolore bouillant à 79°5, sous 19 millimètres.

Son odeur est camphrée et rappelle assez bien celle du menthol. Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et les dissolvants organiques.

Analyse. — Substance : 0.2436 ; $\text{CO}^2 = 0.6874$; $\text{H}^2\text{O} = 0.2552$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}$
C =	76.96	77.14
H =	11.64	11.43

Densité à 15°

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 15° : 1.0052.

Poids du même volume d'eau à 15° : 1.0892.

$D. \text{ à } 15^\circ = 0.924$

Il a été indiqué plus haut que ce produit fournit :

une *oxime* P. F. 36°5,

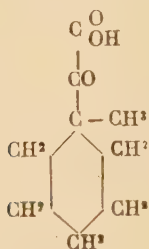
une *carbanilidoxime* P. F. 79°-80°,

une *semicarbazone* P. F. 158°.

La constitution de ce composé a été établie par l'étude de son produit d'oxydation par le permanganate de potasse en solution alcaline. Ce procédé, qui transforme la pinacoline ordinaire $(\text{CH}^3)^3\text{—CO—CH}^3$ en acide triméthylpyruvique : $(\text{CH}^3)^3\text{—CO—CO}^2\text{H}$ paraît devoir donner, avec le méthyl-1-éthanoyl-1-cyclohexane, l'acide α -cétonique correspondant, et c'est ce que l'expérience vérifie (1).

(1) En réalité, l'étude de l'action du permanganate de potasse a été effectuée sur la pinacoline mixte, ce qui donne deux acides qu'il est facile de séparer par la distillation fractionnée. On n'a eu qu'à vérifier ensuite l'identité du premier de ces acides avec le produit d'oxydation du méthyl-1-éthanoyl-1-cyclohexane pur.

ACIDE MÉTHOCYCLOHEXYLGLYOXYLIQUE



1/10^e de molécule (14 gr.) de pinacoline retirée de son oxime est traitée par 2/10^e de molécule (31 gr.), de permanganate de potasse en solution à 3 %. La solution permanganique a été alcalinisée au préalable par une addition de 1 % de soude. Dès le début de l'addition, la liqueur se décolore partiellement et on constate une élévation très nette de la température. Le récipient est alors porté à la machine à agiter pendant 6 heures, puis abandonné au repos pendant une nuit. Au bout de ce temps, la liqueur étant décolorée, on entraîne à la vapeur la cétone qui n'a pas réagi (4 gr.) ; on filtre la liqueur et essore le précipité de bioxyde de manganèse. La solution aqueuse est alors concentrée par évaporation au bain-marie jusqu'à environ 100 cc., puis acidulée très nettement avec de l'acide chlorhydrique, pour mettre en liberté l'acide produit.

La liqueur aqueuse se trouble, et au bout de peu de temps l'acide organique vient se rassembler à la surface en formant une couche huileuse. On décante cette partie et on épuise à l'éther le liquide aqueux. On réunit les deux produits. La liqueur étherée est alors épuisée par une solution concentrée de carbonate de potasse, et le sel de potassium ainsi obtenu est à nouveau décomposé par l'acide chlorhydrique et l'acide organique extrait à l'éther.

Cette liqueur est enfin séchée sur le sulfate de soude anhydre et le résidu distillé dans le vide. L'acide obtenu bout à 141° sous 20 millimètres. C'est un liquide épais, presque visqueux, qu'il n'a cependant pas été possible d'amener à l'état cristallisé, même en le rectifiant à plusieurs reprises. C'est également sans succès que l'acide a été purifié par transformation en semicarbazone et régénération de l'acide à partir de cette combinaison.

Analyse. — Substance : 0.2267 ; $\text{CO}^2 = 0.5262$; $\text{H}^2\text{O} = 0.1748$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^3$
C =	63.31	63.53
H =	8.57	8.23

Cet acide est très peu soluble dans l'eau. Il se dissout bien dans l'éther et l'alcool.

DÉRIVÉS DE LA FONCTION CÉTONIQUE

La fonction cétonique de l'acide méthocyclohexylglyoxylique a été mise en évidence par la préparation des dérivés habituels de cette fonction : oxime et semicarbazone.

1° *Semicarbazone.* — 10 grammes d'acide méthocyclohexylglyoxylique sont additionnés d'un peu d'eau, on ajoute la quantité théorique de semicarbazide préalablement dissoute ; le mélange s'échauffe fortement, on refroidit sous un courant d'eau, la semicarbazone cristallise ; on l'essore, on la lave avec un peu d'eau et on la purifie par redissolution dans une petite quantité d'alcool fort. Ce liquide, additionné de quelques gouttes d'eau, laisse précipiter la semicarbazone, qui se présente en aiguilles blanches fondant à 198°.

Analyse. — Substance : 0.1944 ; volume d'azote dégagé = 30 cc. 9 ; t = 19° ; H = 764 millimètres.

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{17}O^3N^3$
N =	18.68	18.50

2° *Oxime.* — 15 grammes d'acide méthocyclohexylglyoxylique sont additionnés d'une petite quantité d'eau, puis de 15 grammes de carbonate de potasse et, après dissolution du sel, de 10 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans l'eau ; on chauffe un moment au bain-marie, et après refroidissement on acidule par l'acide chlorhydrique. L'oximido-acide cristallise à la surface du liquide aqueux.

Ce produit est assez soluble dans l'alcool méthylique, moins dans la benzine, très peu dans l'éther. Recristallisé par dissolution dans l'alcool méthylique (d'où on peut le reprécipiter par addition de benzine), il se présente en fines paillettes qui se décomposent sans fondre vers 160°.

Analyse. — Substance : 0.2413 ; CO^2 = 0.5148 ; H^2O = 0.1635.

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{15}O^3N$
C =	58.19	58.37
H =	8.36	8.10

Analyse. — Substance : 0.2561 ; volume d'azote dégagé = 16 cc. 8 ; t = 20°5 ; H = 763 millimètres.

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{13}O^3N$
N =	7.67	7.56

DÉRIVÉS DE LA FONCTION ACIDE

1° *Ether méthylique.* — 10 grammes d'acide méthocyclohexylglyoxylique sont additionnés d'un poids égal d'alcool méthylique et de 5 grammes d'acide sulfurique concentré, et le mélange chauffé au bain-marie pendant 2 heures. On jette dans l'eau salée le produit de la réaction et on épuise à l'éther. Cette solution éthérée, lavée d'abord au carbonate de potasse, puis à l'eau, est séchée sur le sulfate de soude anhydre et l'éther évaporé au bain-marie. Le résidu de l'évaporation est alors distillé dans le vide ; on obtient 8 gr. 50 d'un produit bouillant à 119° sous 20 millimètres. Il possède une odeur agréable, légèrement aromatique.

Analyse. — Substance : 0.2582 ; $\text{CO}^2 = 0.6730$; $\text{H}^2\text{O} = 0.2063$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^3$
C =	65.09	65.22
H =	8.88	8.69

Densité à 15°

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 15° : 1.1362.

Poids du même volume d'eau à 15° : 1.0892.

$D. \text{ à } 15^\circ = 1.043$

2° *Ether éthylique.* — Cet éther a été obtenu dans les mêmes conditions de préparation que son homologue inférieur, en mettant en présence 6 grammes d'acide méthocyclohexylglyoxylique, 6 grammes d'alcool éthylique absolu et 3 grammes d'acide sulfurique concentré. Il constitue un liquide incolore P. E. = 123°-124°, sous 20 millimètres.

Analyse. — Substance : 0.2476 ; $\text{CO}^2 = 0.6035$; $\text{H}^2\text{O} = 0.2041$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^2$
C =	66.48	66.66
H =	9.08	9.09

Densité à 15°

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 15° : 1.1523

Poids du même volume d'eau à 15° : 1.0892.

D. à 15° = 1.058

DÉRIVÉS DES FONCTIONS ACIDE ET CÉTONIQUE

1° *Oxime du méthocyclohexylglyoxylate de méthyle.* — 4 grammes d'éther méthylique, dissous dans environ 10 grammes d'alcool, sont additionnés de 2 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1 gr. 20 d'oxyde de zinc. On chauffe au bain-marie pendant six heures, au réfrigérant à reflux. La liqueur, débarrassée de l'alcool par distillation, abandonne un résidu qu'on jette dans l'eau salée et on extrait ensuite à l'éther. Cette solution, lavée avec de l'ammoniaque étendue, est ensuite séchée et évaporée. Le résidu sirupeux, repris par un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole, se prend par évaporation spontanée du dissolvant en faisceaux de longues aiguilles blanches P. F. 50°-51°.

Analyse. — Substance : 0.2364 ; volume d'azote dégagé = 14 cc. 5 ; $t = 16^\circ$; $H = 757$ millimètres.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{O}^2\text{N}$
N =	7.21	7.03

2° *Semicarbazone du méthocyclohexylglyoxylate de méthyle*. — Ce produit a été obtenu à partir de la semicarbazone de l'acide, dont on a fait l'éther méthylique dans le but de mettre en évidence l'existence de la fonction acide de ce dérivé.

Pour obtenir ce dérivé, 0 gr. 50 de sodium dissous dans 30 grammes d'alcool méthylique absolu ont été additionnés de 5 grammes de semicarbazone de l'acide méthocyclohexylglyoxylique décrite plus haut. La dissolution est additionnée de 3 grammes de sulfate de méthyle et le mélange porté à l'ébullition pendant quelques minutes. Le liquide refroidi est jeté dans l'eau, qui laisse déposer le produit de la réaction sous la forme d'une matière blanche cristalline peu soluble dans l'éther aussi bien que dans la benzine froids, mieux soluble à chaud. Purifiée par recristallisation dans l'un ou l'autre de ces dissolvants, elle fond à 161°.

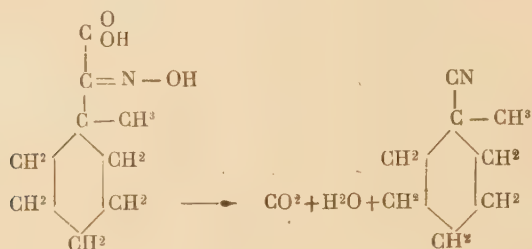
Analyse. — Substance : 0.1763 ; volume d'azote dégagé = 26 cc. 4 ; t = 17° ; H = 761 millimètres.

Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{19}O^3N^2$
—	—
N = 17.67	17.43

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXIME DE L'ACIDE MÉTHOCYCLOHEXYLGLYOXYLIQUE

Nitrile de l'acide méthyl-1 cyclohexylcarbonique-1. — La constitution de l'acide méthyl-1-cyclohexylglyoxylique fait prévoir que son oxime doit être sujette à se décomposer par la chaleur avec perte de CO^2 et H^2O , comme cela se produit en règle générale pour les oximes d'acides α -cétoniques.

Comme le montre la formule ci-dessous, le résultat doit être la formation d'un nitrile qui sera celui de l'acide méthyl-1-cyclohexylcarbonique-1 :



Dans le but de vérifier cette hypothèse, 12 grammes d'oxime de l'acide méthyl-1-cyclohexylglyoxylique sont introduits dans un petit ballon et chauffés avec beaucoup de précaution. La décomposition est très vive et la chaleur produite suffit à la continuer. Il se dégage un gaz qui trouble l'eau de chaux, et de la vapeur d'eau. Quand la réaction se ralentit, on chauffe à nouveau et on détermine ainsi la distillation d'un liquide huileux qui passe à 179°-180° sous la pression ordinaire. Sa composition est celle de la cyanhydrine de l'acide méthyl-1-cyclohexylcarbonique-1.

Analyse. — Substance : 0.2541 ; CO_2 = 0.7256 ; H_2O = 0.2467.

Trouvé	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{N}$
—	—
C = 77.88	78.05
H = 10.79	10.57

Analyse. — Substance : 0.1864 ; volume d'azote dégagé = 18 cc. 2 ; t = 15°5 ; H = 760.

Trouvé	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{N}$
—	—
N = 11.55	11.38

Acide méthyl-1 cyclohexylcarbonique-1. — La transformation du nitrile précédent en acide présente cet avantage qu'elle permet d'identifier d'une manière rigoureuse l'acide méthyl-1 cyclohexylglyoxylique, et comme conséquence elle établit d'une façon indiscutable la structure de la cétone qui avait donné naissance à cet acide par oxydation permanganique.

L'acide méthyl-1 cyclohexylcarbonique-1 a été obtenu antérieurement par Zelinsky et Goutta (1) par l'action de Mg, dans les conditions habituelles, sur le chlorure du méthyl-cyclohexanol tertiaire $C^6H^{10}=C \begin{smallmatrix} OH \\ < \\ CH^3 \end{smallmatrix}$

Pour la transformation en acide du nitrile ci-dessus, ce produit est chauffé en tube scellé à 160° avec de la potasse en solution dans l'alcool méthylique à 30 % pendant six heures. Après refroidissement, on jette dans l'eau le produit de la réaction et on entraîne à la vapeur d'eau pour enlever le nitrile qui n'aurait pas été saponifié. La liqueur épuisée à l'éther n'abandonne à l'évaporation qu'une trace insignifiante de produit.

Les eaux-mères, qui contiennent l'acide à l'état de sel de potassium sont à leur tour traitées par l'éther pour enlever une trace d'amide qui a pu prendre naissance, puis acidulées largement par l'acide chlorhydrique et épuisées à l'éther. La solution éthérée desséchée sur le sulfate de soude anhydre est évaporée et le résidu se prend spontanément dans l'espace de quelques heures en une masse cristalline.

L'acide, purifié par une redissolution dans l'éther, est ensuite distillé dans le vide. Il bout à 136° sous 23 millimètres. Il cristallise très rapidement par le refroidissement et fond à la température de 38°-39° (Zelinsky et Goutta ont donné : ébullition : 137°-138° sous 24 millimètres et 234° sous 745 millimètres, P. F. 39°).

(1) *Journ. Soc. phys.-chim. R.*, t. 38, p. 477-478.

Analyse. — Substance : 0.1992 ; $\text{CO}^2 = 0.4923$; $\text{H}^2\text{O} = 0.1789$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^2$
C =	67.41	67.60
H =	9.98	9.86

Dans le but de mieux caractériser encore ce produit, sur lequel repose toute la démonstration de la constitution de la méthyl-1-hexahydroacéto-phénone, et aussi pour obtenir un dérivé encore inconnu de l'acide ci-dessus, j'ai préparé le chlorure et l'amide correspondants à cet acide.

Chlorure de l'acide méthyl-1-cyclohexylcarbonique-1. — 5 gr. 60 d'acide méthyl-1-cyclohexylcarbonique-1 sont placés dans un petit ballon et additionnés peu à peu de 8 grammes de perchlorure de phosphore. Le ballon est ensuite adapté à un réfrigérant à reflux et chauffé au bain-marie pendant une demi-heure.

Le contenu du ballon est alors distillé dans un vide partiel (environ 70 millimètres), pour enlever l'acide chlorhydrique et l'oxychlorure de phosphore, qui ont pris naissance pendant la réaction. Le résidu, distillé dans le vide, passe à peu près intégralement à 85° sous 24 millimètres. C'est un liquide fumant, à odeur extrêmement désagréable. Sa composition répond à la formule $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{OCl}$.

Analyse. — Substance : 0.2141 ; $\text{AgCl} = 0.1907$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{OCl}$
—	—	—
Cl =	22.04	22.12

Amide de l'acide méthyl-1-cyclohexylcarbonique-1. — 3 grammes de chlorure soigneusement rectifiés sont dilués dans

10 à 12 grammes d'éther anhydre, et dans cette solution, maintenue dans la glace, on fait passer un courant de gaz ammoniac bien sec. La réaction terminée, on sépare par filtration le chlorure d'ammonium qui a pris naissance, et le dissolvant évaporé abandonne des lamelles brillantes qui constituent l'amide de l'acide méthyl-1-cyclohexylcarbonique.

Ce produit, redissous dans la ligroïne, et recristallisé, fond à 66°5 (Zelinsky et Goutta : 68°).

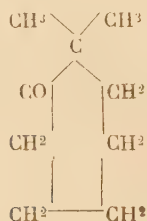
Analyse. — Substance : 0.2037 ; volume de l'azoté dégagé = 17 cc. 4 ; t = 17° ; H = 759.5 millimètres.

Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ ON
—	—
N = 10.07	9.93

CHAPITRE IV

Etude de la 2-2 diméthylcycloheptanone et de ses produits d'oxydation

2-2-diméthylcycloheptanone



On a vu plus haut que la cristallisation fractionnée de l'oxime mixte initiale permet de séparer assez facilement un premier produit, peu soluble dans l'alcool froid et fondant après des cristallisations répétées à 85°.

Ce produit est l'oxime d'une cétone entièrement différente de celle dont on vient de faire l'étude, et que les faits qui suivent permettent de considérer comme un isomère du produit précédent, dont la chaîne cyclique serait heptatomique, et qui paraît être, par suite, une diméthylcycloheptanone. Cette cétone se retire de l'oxime P. F. 85°, à laquelle on fait subir le traitement déjà décrit pour l'oxime mixte (p. 30). Soigneusement rectifiée dans le vide, elle constitue un liquide incolore d'odeur légèrement aromatique, mais beaucoup

moins camphrée que son isomère déjà étudié ; elle bout à 82° sous 18 millimètres et à 189° sous 761 millimètres (1).

Analyse. — Substance : 0.2316 ; $\text{CO}^2 = 0.654$; $\text{H}^2\text{O} = 0.2461$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$
	—	—
C =	77.02	77.14
H =	11.81	11.43

Densité à 15°

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 15° : 1.0052.

Poids du même volume d'eau à 15° : 1.0892.

D. à 15° — 0.9247

Ainsi que je l'ai déjà signalé à propos de l'étude de la pinacoline mixte, ce produit fournit :

une *oxime* P. F. 85°.

une *carbanilidoxime* P. F. 94°-95° ;

une *semicarbazone* P. F. 175°-176°.

Dérivé acétique de l'oxime P. F. 85°

Dans le but d'établir la constitution de la cétone, j'ai été amené à faire agir sur l'oxime de ce produit l'anhydride acétique. Le résultat a été une simple combinaison des deux composants qui s'est formé dans les conditions suivantes :

6 grammes d'oxime ont été additionnées de 12 grammes d'anhydride acétique. Il se produit une notable élévation de température. On chauffe pour achever la réaction et on reprend le mélange par l'eau et le carbonate de potasse. La

(1) La cycloheptanone ou subérone bout à 180°. Sa semicarbazone fond à 164°.

couche huileuse qui surnage étant dissoute dans l'éther, on lave à l'eau, on sèche, on évapore le dissolvant et on distille dans le vide. La totalité du produit passe à 146° sous 22 millimètres, et après être resté quelques jours en surfusion, se prend brusquement en une masse de gros cristaux fondant à 35°5.

Analyse. — Substance : 0.2714 ; volume d'azote dégagé = 17 cc. 0 ; t = 18° ; H = 763 millimètres.

Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁹ O ² N
N = 7.41	7.40

PRODUITS D'OXYDATION DE LA 2-2-DIMÉTHYLCYCLOHEPTANONE

Oxydation permanganique. — Quand on soumet à l'action du permanganate de potasse, dans les conditions exposées plus haut (p. 40), la pinacoline mixte régénérée de son oxime, on constate que la décoloration de la liqueur, rapide au début de l'opération, se ralentit notablement vers la fin ; de plus, si l'on sépare par entraînement à la vapeur d'eau la cétone qui n'a pas réagi et qu'on la remette en présence du permanganate dans les mêmes conditions que précédemment, on n'observe plus l'échauffement de la liqueur qui s'était manifesté dans la première opération, et le permanganate met à se décolorer environ deux fois et demi plus de temps.

C'est le premier phénomène qui m'a mis sur la voie de la connaissance de la non-homogénéité de la pinacoline telle qu'on l'obtient de l'oxime initiale.

D'un autre côté, l'acide qui prend naissance dans cette deuxième opération ne forme plus, à la surface du liquide aqueux, ramené par évaporation à un faible volume, la couche huileuse que j'ai signalée au sujet de la formation de

l'acide méthyl-1-cyclohexylglyoxylique. Le nouveau produit est donc beaucoup plus soluble dans l'eau que le précédent, et ces divers phénomènes mettent en évidence, en même temps que la production de deux acides distincts, la différence des cétones qui leur donnent naissance.

Le deuxième de ces acides peut donc être retiré du produit d'oxydation permanganique de la pinacoline mixte ; c'est ce que l'on peut faire par la distillation fractionnée du mélange des deux acides : l'acide méthyl-1-cyclohexylglyoxylique distille, ainsi que je l'ai indiqué, à 141° sous 20 millimètres. Le thermomètre s'élève ensuite jusqu'au voisinage de 220°, et à cette température il passe un deuxième produit, qui d'ailleurs se décompose partiellement, pendant la distillation.

Il est préférable d'effectuer cette préparation à partir de la cétone régénérée de son oxime.

Préparation de l'acide. — 21 grammes de cétone retirée de l'oxime fondant à 85° sont versés peu à peu dans un litre et demi d'une solution de permanganate de potasse à 3 %, alcalinisée par la soude dans la proportion de 1 %. On porte le récipient à la machine à agiter jusqu'à décoloration complète de la liqueur permanganique, ce qui exige près de 60 heures.

La liqueur alcaline, soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau afin d'enlever la cétone qui n'a pas été oxydée, est alors filtrée pour séparer le bioxyde de manganèse, concentrée par évaporation à un faible volume et additionnée largement d'acide chlorhydrique. Aucun produit ne se séparant de la liqueur aqueuse par ce traitement, on l'épuise à plusieurs reprises à l'éther. Ce traitement doit être répété et soigneusement effectué à cause de l'excessive solubilité dans l'eau du produit qui a pris naissance.

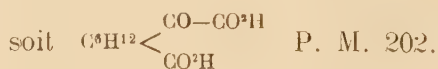
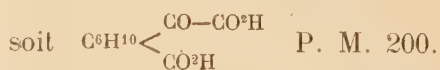
La solution éthérée est épuisée à son tour par le carbonate de potasse, et l'acide remis en liberté comme ci-dessus est

dissous une dernière fois dans l'éther. La liqueur éthérée, bien desséchée, est ensuite évaporée et le résidu de l'évaporation porté dans le vide sur l'acide sulfurique se prend, au bout de quelque temps, en une masse cristalline blanche.

21 grammes de cétone ont donné 13 gr. 50 de produit d'oxydation et on a recueilli 6 grammes de cétone non oxydée (1). Ce corps fond vers 67°. Il se décompose à 220° dans le vide.

Le corps ainsi obtenu se dissout dans l'eau avec la plus grande facilité en donnant au dissolvant une réaction nettement acide. D'autre part, il se combine très facilement à la semicarbazide, en donnant une semicarbazone qui sera décrite plus loin. C'est donc un acide cétonique dans lequel un titrage acidimétrique a révélé la présence de deux fonctions acide.

Titration acidimétrique. — 0 gr. 425 d'acide dissous dans l'eau et additionnés de quelques gouttes d'une solution alcoolique de phénolphthaléine ont exigé, pour être neutralisés, 8 cc. 4 d'une solution de soude demi-normale, ce qui correspond à un poids moléculaire de 101 pour un acide monobasique et 202 pour un acide bibasique. Ce composé paraît donc avoir pour formule :



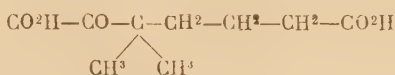
L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

Substance : 0.2653 ; CO² = 0.5166 ; H²O = 0.1716.

(1) La cétone qui a résisté à deux oxydations successives donne, même lorsqu'elle provient de l'oxime mixte, une oxime qui fond sans purification à 85°.

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁴ O ⁵
C ==	53.11	53.46
H ==	7.19	6.93

Les faits qui suivent caractérisent cet acide comme étant l'acide α -céto- $\beta\beta$ -diméthylpimélique :



DÉRIVÉ DES FONCTIONS ACIDE

Sel de potassium.— Si on neutralise exactement par la potasse une solution aqueuse de l'acide ci-dessus, et qu'on expose dans le vide sur l'acide sulfurique la solution saline ainsi obtenue, l'évaporation du dissolvant détermine le dépôt de volumineux cristaux blancs, transparents, répondant à la

formule $\text{C}^9\text{H}^{12} \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CO}^3\text{H} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array} , \text{H}^2\text{O}$

Analyse. — Substance : 0.405 ; perte à 105° = 0.0285.

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹² O ³ K ² H ² O
H ² O =	6.05	6.12

Analyse. — Substance : 0.457 ; sulfate de potassium = 0.187.

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹² O ³ K ² .H ² O
K =	26.31	26.35

DÉRIVÉS DE LA FONCTION CÉTONIQUE

La présence du groupement cétonique CO dans la molécule de l'acide a été mise en évidence par la préparation de ses combinaisons avec la semicarbazide et l'hydroxylamine.

Semicarbazone. — 2 grammes d'acide sont additionnés de 1 gramme de chlorhydrate de semicarbazide et de 0 gr. 25 d'acétate de soude ; le tout étant dissous dans 8 à 10 grammes d'eau froide. Le mélange, limpide au début, ne tarde pas à se troubler, et au bout de quelques minutes il se forme un dépôt de paillettes blanches. Ce produit, essoré à la trompe, est purifié par recristallisation dans de l'eau faiblement alcoolisée, d'où il se dépose en fines paillettes P. F. 185°.

Analyse. — Substance : 0.168 ; volume d'azote dégagé = 23 cc. 3 ; t = 15°5 ; H = 756 millimètres.

Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{17}O^3N^3$
—	—
N = 16.37	16.21

Oxime. — 10 grammes d'acide ont été dissous dans l'eau avec addition d'un excès de carbonate de potasse (10 gr.). D'un autre côté, on a dissous dans de l'eau 10 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine et 5 grammes de carbonate de potasse. Les deux solutions étant réunies, on a chauffé quelques instants le mélange au bain-marie ; après refroidissement, le liquide a été additionné d'acide chlorhydrique et l'oximido-acide extrait à l'éther. Cette opération doit être effectuée avec beaucoup de soin à cause du peu de solubilité de l'oxime dans l'éther. La solution étherée, séchée

au sulfate de soude et évaporée, abandonne un résidu qui cristallise spontanément en une masse d'aiguilles blanches.

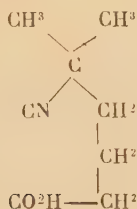
Celles-ci sont recristallisés dans l'alcool étendu (40°). Elles se décomposent en fondant à 140°-141°.

Analyse. — Substance : 0.2963 ; volume d'azote dégagé = 16 cc. 7 ; t = 16° ; H = 757.5.

Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹¹ O ² N
N = 6.65	6.45

*Action de la chaleur sur l'oxime de l'acide
α-céto-ββ-diméthylpimélique*

ACIDE CYANO-β-DIMÉTHYL-β-VALÉRIQUE



L'oxime de l'acide α-céto-ββ-diméthylpimélique se décompose très régulièrement sous l'action de la chaleur en dégageant du gaz carbonique et de l'eau.

8 grammes de cet oxime, introduits dans un petit ballon, sont chauffés avec précaution, la chaleur dégagée par la décomposition d'une petite partie de la masse suffisant à produire la décomposition du restant de la substance. Vers la fin, on donne un léger coup de feu pour compléter la réaction. Une très petite partie de matière huileuse est entraînée avec la vapeur d'eau, la masse principale restant dans le

ballon où s'est faite la décomposition sous la forme d'un produit huileux, qui se prend par refroidissement en une masse cristalline fondant à 34°-35°. Ce produit possède la composition élémentaire et la valeur acidimétrique de l'acide cyano-5-diméthyl-5-5-valérique.

Analyse. — Substance : 0.2618 ; CO² = 0.5924 ; H²O = 0.2007.

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹³ O ² N
C =	61.71	61.90
H =	8.52	8.39

Analyse. — Substance : 0.3742 ; N = 29 cc. 3 ; H = 761 millimètres ; t = 18°.

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹³ O ² N
N =	9.21	9.03

Titrage acidimétrique. — 0.132 de ce produit dissous dans l'alcool, et additionnés de quelques gouttes d'une solution alcoolique de phénolphthaléine ont exigé pour leur neutralisation 8 cc. d'une solution décimormale de potasse. Le poids moléculaire correspondant est 155.2 ; calculé pour C⁸H¹³O²N = 155.

Hydratation du nitrile

ACIDE αα -DIMÉTHYLADIPIQUE



L'acide cyano-5-diméthyl-5-5-valérique se laisse hydrater par la potasse alcoolique avec production d'acide αα -diméthyladipique.

En vase ouvert, à l'ébullition de l'alcool, l'hydratation ne s'effectue que lentement et n'est pas encore terminée au bout de 26 heures de chauffe.

Il est préférable d'opérer en tube scellé :

7 grammes d'acide cyano-5-diméthyl-5-5-valérique sont chauffés en tube scellé, avec 30 grammes d'une solution à 30 % de potasse dans l'alcool méthylique. La température étant maintenue à 160° pendant 6 heures, on ouvre le tube après refroidissement. Le contenu est versé dans environ 80 cc. d'eau et le mélange partiellement évaporé au bain-marie pour chasser l'alcool. La solution aqueuse restante est largement acidulée par l'acide chlorhydrique et soigneusement épuisée à l'éther pour extraire le produit de la réaction, qui est très soluble dans l'eau. L'éther étant évaporé au bain-marie, le résidu constitue une masse huileuse qui ne tarde pas à se solidifier. Le produit solide est alors purifié par redissolution dans un peu d'eau, d'où il cristallise en masses mamelonnées d'aiguilles blanches fondant très exactement à 87°. C'est justement la température de fusion de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyladipique déjà obtenu par G. Blanc (1) dans l'action du cyanure de potassium sur la diméthylvalérolactone, aussi bien qu'à partir de l'acide isolauronique (2).

La composition élémentaire et la valeur acidimétrique de cet acide sont d'ailleurs bien celles de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyladipique.

Analyse. — Substance : 0.2564 ; $\text{CO}^2 = 0.5271$; $\text{H}^2\text{O} = 0.1910$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^4$
C =	55.01	55.17
H =	8 28	8.04

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 3, t. XXXIII, p. 889.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 3, t. XXIII, p. 273.

Titrage acidimétrique. — 0 gr. 104 d'acide dissous dans l'eau ont exigé, pour leur neutralisation en présence de la phénolphtaléine, 12 cc. 0 d'une solution décimormale de potasse. Le poids moléculaire correspondant est de 86.6 pour un acide monobasique et 173,2 pour un acide bibasique. Calculé pour $(C^8H^{11}O)^2 = 174$.

L'obtention de l'acide diméthyladipique établit d'une façon définitive la constitution de l'acide α -céto- $\beta\beta$ -diméthylpimélique d'où il dérive par des transformations simples, et comme conséquence elle permet de considérer la cétone initiale qui lui a donné naissance comme la 2-2-diméthylcycloheptanone.

OXYDATION NITRIQUE DE LA 2-2-DIMÉTHYLCYCLOHEPTANONE

Afin d'étudier par une seconde voie la constitution de la cétone, je l'ai soumise à l'oxydation par l'acide nitrique concentré. Il y a lieu de prévoir dans ces conditions la formation d'acide $\alpha\alpha$ -diméthylpimélique, qui doit prendre naissance par oxydation du CO cétonique et du groupement CH^2 voisin :



Par une méthode identique, MM. Merwein et Unkel ont, en effet, transformé la 2-2-diméthylcyclohexanone en acide $\alpha\alpha$ -diméthyladipique.

12 grammes de cétone ont été introduits goutte à goutte dans 150 grammes d'acide nitrique de densité 1.40, chauffés au bain-marie.

L'oxydation se produit régulièrement avec un abondant dégagement de vapeurs nitreuses ; il se forme en même temps des gouttelettes huileuses qui surnagent le liquide acide. On continue de chauffer jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de vapeurs et on abandonne ensuite au refroidissement. (La partie huileuse se prend spontanément en une masse cristalline, qui, purifiée, fond à 38°. Sa faible quantité ne m'a pas permis d'en faire l'étude.)

Le liquide aqueux et acide est débarrassé dans le vide, au bain-marie, de l'acide nitrique en excès et le résidu de l'évaporation constitue une masse épaisse qu'il a été impossible d'amener à cristallisation.

Ce produit a une réaction fortement acide ; après dessiccation dans le vide, il a été effectué un titrage acidimétrique dans le but d'apprécier le poids moléculaire de ce produit.

0 gr. 54 d'acide additionnés de quelques gouttes de solution alcoolique de phtaléine du phénol ont exigé, pour être neutralisés, 11 cc. 6 d'une solution N/2 de potasse, ce qui correspond, pour un acide monobasique, à un poids moléculaire = 186.2. Le P. M. de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylpimélique est de 188 et la légère différence trouvée peut tenir à une trace d'acide de P. M. inférieur au sien. L'acide $\alpha\alpha$ -diméthylpimélique étant inconnu, j'ai cherché à démontrer la structure de l'acide précédent en appliquant à ce corps le procédé de cyclisation des acides adipiques et piméliques indiqué par G. Blanc (1).

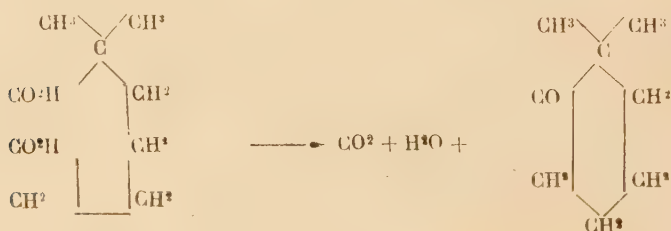
Dans ce but, 7 gr. 50 d'acide placés dans un ballon à distiller ont été additionnés de 15 à 18 grammes d'anhydride acétique et le mélange chauffé dans un bain de chlorure de calcium réglé à 120°, de manière à éliminer l'acide acétique au fur et à mesure de sa formation. Quand la réaction paraît

(1) G. BLANC. *Bull. Soc. chim.*, 4^e s., t. 3, p. 778.

terminée, on chasse dans le vide l'anhydride acétique en excès. Le résidu est ensuite chauffé avec précaution à la pression ordinaire, et à partir de 240° on constate un dégagement d'anhydride carbonique.

Le produit recueilli est lavé à l'eau, puis au carbonate de soude, pour enlever la trace d'anhydride qui a distillé sans décomposition. Après dessiccation, le produit passe de 155° à 180°. Le rendement est des plus médiocres, ainsi que G. Blanc l'a signalé pour l'acide pimélique et l'acide subérique.

Le produit de la cyclisation, qu'il est impossible de fractionner à cause de sa trop faible quantité, doit être en grande partie constitué par l' $\alpha\alpha$ -diméthylcyclohexanone résultant du départ de CO^2 et H^2O :



Or, cette cétone a déjà été obtenue par MM. Merwein et Unkel (1), qui en ont préparé un seul dérivé, la semicarbazone, P. F. 196°-197°.

Afin d'identifier le produit de la cyclisation ci-dessus avec la cétone de MM. Merwein et Unkel, j'ai additionné le produit de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude en proportions convenables en présence d'acide acétique. Par addition d'eau, il s'est déposé des aiguilles d'une semicarbazone qu'on a purifiée par recristallisation dans l'alcool étendu. Ce produit fond à 193°, c'est-à-dire à une température très voisine de celle donnée par les auteurs ci-dessus

(1) *Loc. cit.*

pour l' $\alpha\alpha$ -diméthylcyclohexanone. En outre, le dosage de l'azote lui attribue entièrement la composition de ce dérivé.

Analyse. — Substance : 0.1331 ; volume d'azote dégagé = 26 cc. 3 ; $t = 16^{\circ}5$; $H = 754$ millimètres.

Trouvé	Calculé pour $C^9H^{17}ON^2$
N = 23.08	22.95

Afin d'enlever toute incertitude sur la constitution de la cétone qui fait l'objet de l'étude précédente, j'ai comparé ce corps avec les isomères obtenus par M. Darzens (1), à partir des éthers glycidiques. Cet auteur a préparé, en effet, les ortho, méta et paraméthylhexahydrocétophénones.

En rapprochant des semicarbazones des cétones obtenues par M. Darzens, la semicarbazone de l'acétone que ses propriétés caractérisent comme étant le 2-2-diméthylcycloheptanone, il est facile de se rendre compte qu'elle n'est, en effet, identique avec aucune d'elles. Tandis que la semicarbazone que j'ai obtenue fond à 174° - 175° , la semicarbazone de la *m*-méthylhexahydroacétophénone fond à 158° - 159° et les mélanges de ma semicarbazone avec les dérivés des cétones *o.* et *p.* méthylées, mis obligeamment à ma disposition par M. Darzens, fondent respectivement à 145° - 148° et à 150° - 151° .

L'ensemble des faits ci-dessus établit donc d'une façon probante que la deuxième cétone obtenue dans la déshydratation de l'isopropylcyclohexylpinacone est la 2-2-diméthylcycloheptanone, ce qui démontre que la perte d'une molécule d'eau s'effectue simultanément dans deux sens différents.

C'est là un fait entièrement nouveau qui se complique encore par la formation d'un troisième produit de la déshydratation, qui est un hydrocarbure dont j'ai établi la constitution et déterminé les principales propriétés.

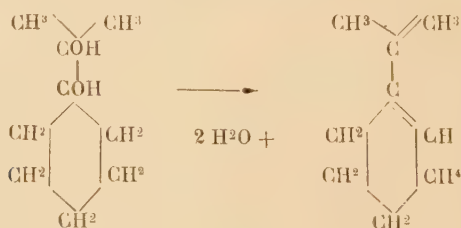
(1) G. DARZENS. *Comptes rendus*, t. 144, p. 1123, 5, 1907.

CHAPITRE V

ETUDE DE L'HYDROCARBURE C^9H^{14}

Hydrocarbure C^9H^{14} . — Quand on soumet à la distillation le produit brut de l'oximation effectuée dans les conditions décrites à la page 24, on constate qu'une partie non négligeable de la substance distille entre 70° et 80° , tandis que l'oxime mixte ne passe qu'aux environs de 130° .

La première partie, soumise à une nouvelle rectification, passe à peu près complètement à 75° - 76° sous 18 millimètres. Elle est constituée par un hydrocarbure ayant la composition C^9H^{14} et produit vraisemblablement de la pinacone initiale par perte de deux molécules d'eau.



L'analyse a, en effet, donné les résultats suivants :

(Substance : 0.1912 ; $\text{CO}^2 = 0.6197$; $\text{H}^2\text{O} = 0.2008$.)

	Trouvé	Calculé pour C^9H^{14}
C =	88.40 ;	88.52
H =	11.67	11.48

Densité à 17°

Poids du liquide remplissant le flacon à densité à 17° = 20.8735.

Poids du même volume d'eau = 23.7805.

$$D. \text{ à } 17^{\circ} = 0.878$$

L'indice de réfraction déterminé au moyen du réfractomètre de Zeiss a été trouvé de $N^{17} = 1.502$.

En appliquant la formule de Lorenz et Lorentz, on trouve :

Trouvé	Calculé pour $C^9H^{14} = 2$
$M = \overline{41.06}$	$\overline{40.623}$

C'est un liquide mobile, incolore, d'odeur agréable rappelant nettement les carbures terpéniques naturels. Il bout à 75°-76° sous 18 millimètres et à 167°-169° à la pression ordinaire.

Au contact de l'air, il s'oxyde rapidement et se transforme en une masse épaisse de couleur brun foncé.

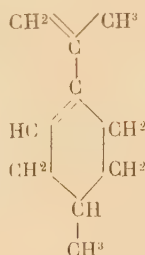
Réaction de coloration. — Une solution de l'hydrocarbure C^9H^{14} dans l'anhydride acétique, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, prend une vive coloration rouge, légèrement violacée, passant peu à peu au rouge brun.

J'ai essayé sur ce produit l'action du brome et de l'acide chlorhydrique, qui m'ont fourni des renseignements précieux sur sa constitution.

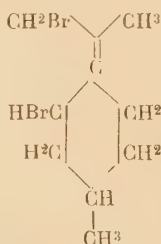
On connaît, en effet, au moins deux carbures homologues

de celui que j'ai obtenu, au sujet desquels il a été fait une constatation très particulière.

William Perkin et S. Pickles (1), qui préparèrent, il y a quelques années, le $\Delta^3,8,(9)$ menthadiène



constatèrent que, malgré la présence de deux liaisons éthylniques, cet hydrocarbure n'était capable de fixer que deux atomes de brome, pour donner un bromure d'ailleurs instable. Ils n'obtinrent, en outre, contrairement à ce qu'on était en droit d'attendre, qu'un monochlorhydrate $\text{C}^{10}\text{H}^{16}.\text{HCl}$. Rapprochant ce fait de constatations antérieures de Baeyer et Herb (2) et Thiele (3), ces auteurs conclurent que la cause de cette anomalie était due à une transposition sous l'action de l'halogène de l'une des doubles liaisons, de sorte que le dérivé bromé aurait la structure :



Perkin et Wallach (4) ont attribué plus récemment la cause

(1) *Journ. of the Chem. Soc.*, 1905, p. 639.

(2) *Liebig's Ann.*, 1890, t. 258, p. 2.

(3) *Liebig's Ann.*, 1898, t. 306, p. 87, et 1901, t. 319, p. 129.

(4) *Journ. of the Chem. Soc.*, 1910, p. 1437.

de ce phénomène au fait que les deux liaisons éthyléniques sont en position conjuguée, ce qui explique, en outre, l'élévation du point d'ébullition, de la densité et de l'indice de réfraction.

D'un autre côté, Perkin et Tattersall (1), qui ont préparé plus récemment le $\Delta^{3.8.9}$ m-menthadiène, ont observé également que ce composé, isomère du précédent, ne peut fixer comme lui que deux atomes de brome.

Tous ces caractères ont été retrouvés au même degré dans l'hydrocarbure que j'ai obtenu dans la déshydratation de l'isopropylecyclohexylpinacone, ce qui, avec la détermination de sa réfraction moléculaire et les résultats de son oxydation par le permanganate de potasse, permet de lui attribuer avec certitude la structure développée ci-dessus.

Action du brome. — 3 grammes de carbure fraîchement distillé sur le sodium ont été dissous dans 6 grammes de chloroforme sec et le tout refroidi dans un mélange de glace et de sel. Dans ce liquide, on fait écouler goutte à goutte une solution au 1/10^e de brome dans le chloroforme, en évitant toute élévation de température.

Le liquide reste d'abord incolore, puis le brome se décolore plus lentement ; on cesse l'addition quand la coloration persiste pendant au moins cinq minutes. A ce moment, la quantité de brome ajoutée est de 3 gr. 70, la théorie étant de 3 gr. 90 pour $C^9H^{14}Br^2$.

Dès ce moment, le corps se décompose en répandant à l'air d'abondantes fumées blanches d'acide bromhydrique et se colore en rouge de plus en plus foncé.

Aucune tentative n'a permis, pas plus que pour les homologues étudiés par les auteurs précédents, d'isoler un dérivé cristallisé.

(1) *Journ. of the Chem. Soc.*, 1905, p. 1100.

Action de l'acide chlorhydrique. — 4 à 5 grammes d'hydrocarbure récemment distillé ont été dissous dans de l'acide acétique cristallisable et le récipient plongé dans un mélange de glace et de sel. On fait passer dans ce liquide un courant lent de gaz HCl en évitant toute élévation de température, jusqu'à refus.

On laisse en contact pendant quelques heures et on jette le tout dans l'eau glacée ; le liquide est épuisé à l'éther et la solution éthérée, lavée à l'eau, puis avec une solution étendue de carbonate de potasse.

La solution étant séchée sur le sulfate de soude, l'éther est évaporé et le résidu abandonné pendant plusieurs jours dans un dessiccateur à acide sulfurique.

C'est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur térébenthinée, très différente de celle du carbure lui-même, et auquel l'analyse attribue la constitution d'un monochlorhydrate : $C^9H^{11}.HCl$.

Analyse. — Poids de la substance : 0.280 ; $AgCl = 0.2510$.

Trouvé	Calculé pour $C^9H^{11}.HCl$
$Cl = 22.18$	22.39

Des faits ci-dessus il résulte que, comme ses homologues, le $\Delta^{3,8(9)}$ p-menthadiène et le m-menthadiène, le cyclohexényl-pseudoallylène, quoique possédant deux liaisons éthyléniques, est susceptible seulement de se combiner au plus avec deux atomes de brome et avec une molécule d'acide chlorhydrique.

Toutefois, afin d'établir avec une plus grande certitude la structure de ce corps et en particulier la position de la liaison éthylénique qui se trouve dans le noyau, on l'a soumis à l'oxydation permanganique, qui a permis d'obtenir, parmi

d'autres produits, de l'acide adipique, dont la formation est démonstrative de la persistance de la chaîne fermée à 6 atomes de carbone et comme conséquence de la structure de l'hydrocarbure. La production d'acide adipique montre, en effet, que les deux doubles liaisons ne se trouvent pas dans le noyau.

Oxydation permanganique de l'hydrocarbure C^8H^{14} . — Dans un ballon de trois litres, on introduit 10 grammes d'hydrocarbure avec environ 100 grammes d'eau et 50 grammes de glace. Le ballon étant plongé dans la glace, on y fait écouler goutte à goutte deux litres d'une solution à 1 % de permanganate de potasse préalablement refroidie. Le contenu du ballon est agité constamment et l'addition est terminée au bout de sept heures.

On abandonne au repos pendant 12 heures, et le permanganate étant alors complètement réduit, la liqueur aqueuse est épuisée à l'éther pour enlever la petite quantité de carbure qui n'a pas été oxydée et s'est en partie polymérisée.

La liqueur aqueuse est alors filtrée et évaporée au bain-marie jusqu'à environ 100 cc., puis additionnée d'environ 100 grammes d'acide sulfurique au 1/5° et épuisée trois fois à l'éther.

La liqueur éthérée est séchée sur le chlorure de calcium, l'éther évaporé au bain-marie et le résidu de l'évaporation distillé dans le vide.

Une petite partie passe au-dessus de 200°, sous 21 millimètres ; la portion principale passe de 200° à 220°.

Abandonnée à elle-même, elle se prend en masse au bout de quelques jours. Par recristallisation dans la benzine, on obtient des cristaux fondant à 148°-149° (point de fusion de l'acide adipique : 149°-149°5).

La mesure de l'acidité de ce produit a donné les résultats suivants :

Substance : 0.5277 ; solution N/2 de KOH = 14 cc. 5.

Poids moléculaire correspondant :

pour un acide monobasique : 72.8 ;

pour un acide bibasique : 145.6 ;

P. M. de l'acide adipique : 146.0.

Ainsi qu'on l'a dit plus haut, la formation d'acide adipique est caractéristique de la présence d'une double liaison dans le noyau et les deux liaisons étant en position conjuguée, la structure de cet hydrocarbure paraît nettement établie.

RESUMÉ ET CONCLUSIONS

I. Au cours du travail précédent, je me suis proposé d'étudier le mécanisme de la déshydratation de l'isopropylcyclohexylpinacone, qui constitue un phénomène beaucoup plus complexe, qu'aucune des réactions analogues étudiées jusqu'à maintenant.

Dans la première partie, j'ai cherché à obtenir dans les meilleures conditions, la pinacone initiale, qui a été préparée par l'action de l'iodure de magnésium-méthyle sur l'éther méthylique de l'acide hexahydrooxybenzoïque.

a) A cette occasion, j'ai modifié la préparation de cet acide, qui était à peine connu, et j'ai préparé un certain nombre de ses dérivés : éthers méthylique, éthylique et isoamylique, sel de potassium, amide, nitrile et dérivé potassique du nitrile.

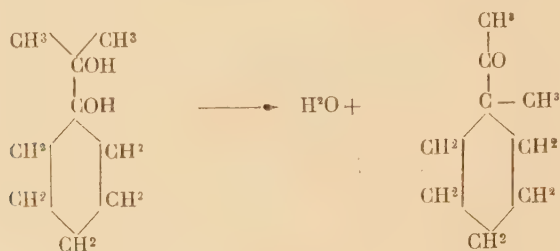
b) Le meilleur rendement en isopropylcyclohexylpinacone est obtenu par l'emploi de 4 molécules d'iodure de magnésium-méthyle, soit une molécule en plus du nombre exigé par la théorie.

c) L'isopropylcyclohexylpinacone se laisse déshydrater par les acides sulfurique et oxalique en solution plus ou moins concentrée ; la condition optima consiste à traiter le glycol bitertiaire par son poids d'acide oxalique en solution à 1 p. 3.

Les rendements inférieurs avec l'acide sulfurique semblent dus à une polymérisation importante de certains des produits de la déshydratation.

II. Les produits de cette déshydratation sont constitués par deux cétones isomères $C^9H^{16}O$ et un hydrocarbure C^9H^{14} .

a) L'une de ces cétones est le méthyléthanoylecyclohexane $C^6H^{10} < \begin{smallmatrix} CO-CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (1) \end{smallmatrix}$, qui prend naissance par un mécanisme analogue à celui de la formation habituelle des pinacones aliphatiques, tel que le représente le schéma suivant :

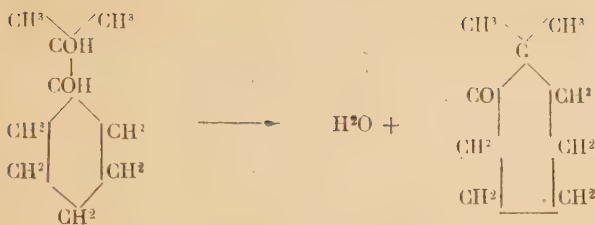


b) L'oxydation permanganique de cette cétone en solution alcaline attaque uniquement le groupement méthyle voisin du carboxyle et donne naissance à l'acide méthocyclohexylglyoxylique. J'ai préparé les principaux dérivés de cet acide, tant de la fonction acide que de la fonction cétonique ou des deux fonctions à la fois.

c) L'oxime de l'acide méthocyclohexylglyoxylique se décompose facilement par la chaleur en perdant CO^2 et H^2O et donnant naissance au nitrile de l'acide diméthylhexahydrobenzoïque $C^6H^{10} < \begin{smallmatrix} CN \\ CH^3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (1) \end{smallmatrix}$

L'hydratation de ce nitrile m'a permis d'obtenir l'acide correspondant déjà obtenu par Zelinsky et Goutta.

III. a) La deuxième cétone est la 2-2-diméthylcycloheptanone, dont la formation s'explique par un mécanisme particulier de la déshydratation, qui n'emprunte que l'hydrogène à l'oxhydrile précédemment enlevé, tandis que l'OH du groupement isopropyle est supprimé en totalité :



Ce mode de déshydratation, déjà réalisé pour l'isopropylcyclopentylpinacone, ne s'accompagne pas à proprement parler d'une migration et diffère assez nettement des transpositions pinacoliques des dérivés tétrasubstitués.

b) L'oxydation permanganique de cette cétone en solution aqueuse alcaline n'attaque pas le carbonyle, qui présente, du fait de son voisinage avec l'atome de carbone voisin tétrasubstitué, une résistance particulière à l'action du permanganate alcalin.

Le résultat de cette oxydation est l'acide cétonique bibasique $\text{C}^6\text{H}^{10} \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ < \\ \text{CO}-\text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$, ou : α -cétob $\beta\beta$ -diméthylpimélique.

c) L'oximido-acide correspondant se laisse décomposer par la chaleur en donnant naissance à un nitrile-acide qui est le 5-cyano-5-5-diméthylpentanoïque.

L'hydratation de ce nitrile-acide par la potasse alcoolique donne naissance à l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyladipique.

d) L'oxydation nitrique de la même cétone oxyde au contraire le carbonyle et donne naissance, entre autres produits, à de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylpimélique, qui, traité par la méthode de Blanc, se laisse difficilement cycliser, en produisant en petite quantité la 2-2-diméthylcyclohexanone.

IV. La déshydratation de la pinacone initiale fournit, simultanément avec les deux premiers, un troisième produit, qui est un hydrocarbure C^9H^{14} .

a) Cet hydrocarbure résulte de l'élimination de 2 molécules d'eau se produisant entre chacun des oxhydriles du glycol primitif et un atome d'hydrogène voisin, sans transposition moléculaire.

b) Bien que possédant deux liaisons éthyléniques, cet hydrocarbure est susceptible seulement de fixer 2 atomes de brome et une molécule d'acide chlorhydrique. Ce caractère particulier est dû à la position conjuguée des deux liaisons éthyléniques, fait déjà observé pour un petit nombre de composés analogues et que mes résultats confirment pleinement.

EN RESUMÉ : 1° Le sens de la déshydratation des glycols bitertiaires, appelés pinacones, pour la production des cétones désignées sous le nom de pinacolines, paraît dû, moins à la mobilité plus ou moins considérable des radicaux hydrocarbonés, qu'à la résistance plus ou moins grande des oxhydriles à l'arrachement.

2° Les faits antérieurement connus, ceux précédemment décrits pour l'isopropylcyclopentanepinacone, et ceux qui font l'objet du travail ci-dessus, montrent que la variabilité de cette résistance tient non seulement à la *nature* des radicaux hydrocarbonés voisins (gras, aromatiques, hydroaromatiques), mais encore à leur *grandeur moléculaire*, sans qu'il soit possible de prévoir laquelle de ces deux influences déterminera le sens de la réaction, celle-ci pouvant d'ailleurs se produire à la fois dans deux sens différents.

3° L'explication classique que la formation des pinacolines résulte de l'incapacité des glycols $\alpha\alpha$ -bitertiaires à engendrer des hydrocarbures par déshydratation, se trouve en défaut, particulièrement pour les glycols bitertiaires dont l'un des oxhydriles est fixé sur un noyau hydroaromatique.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
PLAN	8

CHAPITRE PREMIER

Acide cyclohexanolcarbonique 1 et ses dérivés.....	10
Nitrile hexahydrooxybenzoïque.....	12
Acide hexahydrooxybenzoïque.....	13
Sel de potassium.....	14
Ether méthylique.....	15
Ether éthylique.....	16
Ether isoamylique.....	17
Amide	17

CHAPITRE II

Préparation de l'isopropylcyclohexylpinacone

Etude de sa déshydratation par les acides et des produits de sa déshydratation ..

Préparation de la pinacone.....	20
Action de l'acide chromique.....	21
Déshydratation par les acides.....	23
Séparation des produits de la déshydratation.....	24
Etude de l'oxime mixte.....	25

	Pages
Carbanilidoximes	29
Semicarbazones	31
Considérations sur le mécanisme de la déshydratation....	32

CHAPITRE III

Etude du 1-Méthyl 1-Ethanoyl-cyclohexane, de l'acide méthocyclohexylglyoxylique et de leurs dérivés

1-Méthyl 1-Ethanoylcyclohexane et ses dérivés.....	38
Acide méthocyclohexylglyoxylique.....	40

Dérivés de la fonction cétonique :

Semicarbazone'	41
Oxime	42

Dérivés de la fonction acide :

Ether méthylique.....	43
Ether éthylique.....	43

Dérivés des fonctions acide et cétonique :

Oxime de l'éther méthylique.....	44
Semicarbazone de l'éther méthylique.....	45

Décomposition pyrogénée de l'oxime :

Nitrile de l'acide 1-Méthylcyclohexane carbonique-1.....	45
Acide 1-Méthylcyclohexane carbonique-1.....	47
Chlorure de l'acide 1-Méthylcyclohexane carbonique-1....	48
Amide	48

CHAPITRE IV

Etude de la 2-2-diméthylcycloheptanone et de ses produits d'oxydation

2-2-diméthylcycloheptanone	50
Principaux dérivés.....	51

	Pages
<i>Oxydation permanganique :</i>	
Acide α -céto- $\beta\beta$ -diméthylpimélique.....	53
Sel de potassium.....	55
Semicarbazone	56
Oxime	56
Décomposition pyrogénée de l'oxime.....	57
Oxydation nitrique de la 2-2-diméthyleycloheptanone.....	60

CHAPITRE V

Hydrocarbure C^9H^{14}	64
Action du brome.....	67
Action de l'acide chlorhydrique.....	68
Oxydation permanganique.....	69
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.....	71
TABLE	75

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Lois de Lorentz et Brühl.

Vu et Approuvé :

Paris, le 9 novembre 1912.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 9 novembre 1912.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

